

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-Металлургический институт имени О.А Байконурова

Кафедра «Материаловедения нанотехнологии и инженерная физика»



«Синтез наноразмерных порошков ZnO с контролируемыми размерами
и исследование их свойств»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Образовательная программа
7M05301 – «Прикладная и инженерная физика»

Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЕ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казакский национальный
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-Металлургический институт имени О.А Байконурова

УДК 546.56:544.6:66.017.2 На правах рукописи

Кадау Айдос Темірханұлы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации «Синтез наноразмерных порошков ZnO с
контролируемыми размерами и исследование их свойств»

Направление подготовки 7M05301

Научный руководитель
кандидат физико-математических
наук, ассоц.профессор

Калкозова Ж.К.
« 5 » июня 2025 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазННТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

Рецензент
доктор Ph.D., ассоц.профессор

Досжанов Е.О.
« 29 » мая 2025 г.

Норма контроль
магистр технических наук

Етиш Т.Е.
« 2 » июня 2025 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Кандидат технических наук,
ассоц.профессор

Заведующий кафедрой «МНиИФ»,
Какимов У.К.

« 05 » юня 2025 г.

Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-Металлургический институт имени О.А Байконурова


Кафедра «Материаловедение нанотехнологии и инженерная физика»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

«МНИИФ»

кандидат технических наук

 Какимов У.К.

«05» 06 2025 г.

ЗАДАНИЕ

На выполнение магистерской диссертации

Магистранту Қадау Айғос Темірханұлы

Тема: Синтез наноразмерных порошков ZnO с контролируемыми размерами и исследование их свойств

Утверждена приказом Проектора № 548-П от
«04» 12 2023 г.

Срок сдачи магистерской диссертации: 05.06.2025

Исходные данные к магистерской диссертации: синтезировать наноразмерные порошки ZnO энергоэффективными и недорогими методами. Исследовать фотокаталитическую активность порошков и оценить его для использования при очистках сточных вод.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) Проанализировать существующую научную литературу по синтезу наноразмерных порошков ZnO и сделать литературный обзор.
- б) Синтезировать порошки простыми и недорогими методами.
- в) Исследовать порошки на их фотокаталитическую активность.

Рекомендуемая основная литература:

1) Wang Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications

//Journal of physics: condensed matter. – 2004. – Т. 16. – №. 25. – С. R829

2) Сергеев Г. Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2003. 288 с //Sergeev GB

Nanochemistry. M.: MGU. – 2003.

3) Юхновец О. И., МАКСИМОВ А. И. НАНОСТРУКТУРЫ ОКСИДА

ЦИНКА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА //Фундаментальные проблемы

радиоэлектронного приборостроения. – 2017. – Т. 17. – №. 3. – С. 863-866.


ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации


Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Анализ научной литературы по теме исследования	сентябрь 2023 г. – март 2024 г.	—
Синтез наноразмерных порошков методом химического осаждения	апрель 2024г. – октябрь 2024 г.	—
Синтез наноразмерных порошков микроволновым методом	ноябрь 2024 г. – март 2025г.	—
Исследование порошков, получение данных и их обработка	апрель 2025 г. – май 2025 г.	—

Подписи

консультантов и нормконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормконтролер	Т.Е.Етиш магистр технических наук	02.06.25	

Научный руководитель

 Калкозова Ж.К.

Задание принял к исполнению магистрант

 Кадау А.Т.

Дата

«3» июня 2025

ОТЗЫВ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на магистерскую диссертацию

Кадау Айдос Темірханұлы

7M05301 – «Прикладная и инженерная физика»

Тема: Синтез наноразмерных порошков ZnO с контролируемыми размерами и исследование их свойств

Магистерская диссертация Кадау Айдос Темірханұлы выполнена на актуальную тему, связанную с разработкой эффективных наноматериалов для фотокаталитического разложения органических загрязнителей. Работа направлена на решение важной научно-практической задачи – создание функциональных материалов с высокой фотокаталитической активностью для очистки сточных вод и атмосферного воздуха.

Магистрантом проведён всесторонний анализ литературных источников, охватывающих современные подходы к синтезу оксида цинка и его применению в фотокатализе. В экспериментальной части грамотно подобраны и обоснованы методы синтеза наноструктур (химическое осаждение и микроволновая обработка), а также использованы современные методы исследования (рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, УФ-спектроскопия), что позволило получить достоверные данные о морфологии, фазовом составе и фотокаталитических свойствах порошков ZnO.

Диссертационная работа Кадау Айдос Темірханұлы соответствует всем требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям, и заслуживает оценки 95 «отлично», а её автор – присвоения академической степени магистра по направлению подготовки 7M05301 «Прикладная и инженерная физика».

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук,
ассоциированный профессор

Калкозова Ж.К.

«5» июня 2025 г

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Қадау Айдос Темірханұлы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Синтез наноразмерных порошков ZnO с контролируемыми размерами и исследование их свойств

Научный руководитель: Калкозова Ж.К.

Коэффициент Подобия 1: 3,3

Коэффициент Подобия 2: 0,4

Микропробелы: 0,1

Знаки из других алфавитов: 3

Интервалы: 0

Белые Знаки: 9

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- Обоснование:

Дата

26.05.2025



Заведующий кафедрой

Какимов У.К.

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию

Кадау Айдос Темірханұлы

7M05301 – по образовательной программе «Прикладная и инженерная физика»

На тему: «Синтез наноразмерных порошков ZnO с контролируемыми размерами и исследование их свойств»

Выполнено:

а) графическая часть на 34 листах

б) пояснительная записка на 52 страницах

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Магистерская диссертация посвящена актуальной задаче разработки эффективных фотокаталитических материалов на основе оксида цинка, ориентированной на решение экологических проблем — очистку сточных вод и воздуха от органических загрязнителей. Актуальность выбранной темы не вызывает сомнений, поскольку она лежит в русле современных научных исследований в области нанотехнологий, материаловедения и охраны окружающей среды.

В работе представлены методы синтеза наноструктурированных порошков ZnO с контролируемыми морфологическими характеристиками. Использование низкочастотных методов (химическое осаждение и микроволновая обработка) позволяет рассматривать подход автора как перспективный с точки зрения масштабируемости и устойчивого развития. Комплексный подход к исследованию полученных наноструктур с применением XRD, СЭМ и УФ-спектроскопии позволил обоснованно установить связь между структурными характеристиками и фотокаталитической активностью материалов.

Оценка работы

Отдельные формулировки в тексте могут быть уточнены или перефразированы для повышения научного стиля изложения. В целом, работа выполнена на высоком уровне, заслуживает положительной оценки и соответствует требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям.

Представленная диссертация является законченной научно-исследовательской работой, содержащей элементы научной новизны и практической значимости. Работа отвечает требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям, и заслуживает оценки 95 «Отлично». Автор заслуживает присуждения степени магистра по направлению 7M05301 – «Прикладная и инженерная физика».

Рецензент

доктор PhD, ассоциированный профессор
Зав. Лаб. «Нанобиотехнологии»

 Досжанов Е.О.

«25» мая 2025 г.

АҢДАТПА

Магистрлік диссертацияда фотокатализатор ретінде қолдануға арналған өлшемдері мен морфологиясы бақыланатын мырыш оксидінің (ZnO) нанокұрылымды ұнтақтарының синтезі ұсынылған. Жұмыстың өзектілігі ағынды сулар мен атмосфералық ауаны органикалық ластаушы заттардан тазарту үшін тиімді және экологиялық таза материалдарды әзірлеу қажеттілігімен анықталады. Зерттеудің мақсаты, химиялық тұндыру және микротолқынды өңдеу сияқты арзан әдістерді қолдана отырып, берілген қасиеттері бар ZnO нано ұнтақтарын алу болды. Алынған үлгілердің фазалық құрамына, морфологиясына (XRD, СЭМ, УК-спектроскопия әдістерімен) және фотокаталитикалық белсенділігіне кешенді талдау жүргізілді. Таңдалған әдістер ультракүлгін сәулеленудің әсерінен органикалық бояғыштардың тиімді деградациясын қамтамасыз ететін жоғары меншікті беті және тұрақты кристалдық құрылымы бар ZnO нанобөлшектерін алуға мүмкіндік беретіні анықталды. Нәтижелерді көп функциялы фотокаталитикалық жүйелерді құру кезінде пайдалануға болады.

АННОТАЦИЯ

В магистерской диссертации представлен синтез наноструктурированных порошков оксида цинка (ZnO) с контролируемыми размерами и морфологией, предназначенных для применения в качестве фотокатализаторов. Актуальность работы определяется необходимостью разработки эффективных и экологически безопасных материалов для очистки сточных вод и атмосферного воздуха от органических загрязнителей. Целью исследования являлось получение нанопорошков ZnO с заданными свойствами с использованием низкочастотных методов, таких как синтез химическим осаждением и микроволновая обработка. Проведён комплексный анализ фазового состава, морфологии (методами XRD, СЭМ, УФ-спектроскопии) и фотокаталитической активности полученных образцов. Установлено, что выбранные методы позволяют получать наночастицы ZnO с высокой удельной поверхностью и стабильной кристаллической структурой, обеспечивающей эффективную деградацию органических красителей под действием УФ-излучения. Результаты могут быть использованы при создании многофункциональных фотокаталитических систем.

ANNOTATION

The master's thesis presents the synthesis of nanostructured powders of zinc oxide (ZnO) with controlled dimensions and morphology for use as photocatalysts. The relevance of the work is determined by the need to develop effective and environmentally friendly materials for cleaning wastewater and atmospheric air from organic pollutants. The aim of the study was to obtain ZnO Nano powders with given properties using inexpensive methods such as, chemical deposition and microwave processing. A comprehensive analysis of the phase composition, morphology (by XRD, Sam, UV spectroscopy) and photocatalytic activity of the obtained samples was carried out. It was found that the selected methods make it possible to obtain ZnO nanoparticles with a high specific surface and a stable crystal structure, which provides effective degradation of organic dyes under the influence of ultraviolet radiation. The results can be used when creating multifunctional photocatalytic systems.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1 Литературный обзор	10
1.1 Физико-химические свойства оксида цинка	10
1.2 Способы получения наноразмерных порошков ZnO	13
1.2.1 Метод осаждения в синтезе нанопорошков ZnO и его модификации	13
1.2.2 Микроэмульсионный метод	16
1.2.3 Сольвотермальный метод	19
1.2.4 Золь-гель метод	21
1.2.5 Синтез наноразмерных порошков методом высокоэнергетического помола	27
1.2.6 Синтез наноразмерных порошков оксида цинка микроволновым методом	29
1.3 Фотокатализ ZnO	30
2 Экспериментальная часть	33
2.1 Синтез методом химического осаждения	33
2.2 Синтез модифицированным микроволновым методом	36
3 Результаты исследования	42
3.1 Морфология поверхности порошков	42
3.2 Рентгенофазный анализ	47
3.3 Фотокаталитическая активность порошков ZnO	48
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	54

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка (ZnO) в настоящее время представляют собой обширный класс перспективных соединений, востребованных в различных технических областях. Их популярность обусловлена сочетанием выдающихся оптических и электрических характеристик, экологической безопасностью, доступностью исходного сырья, а также возможностью организации недорогого и экологически устойчивого производства [1–3]. ZnO относится к категории широкозонных полупроводников (энергия запрещенной зоны составляет около 3,37 эВ), и благодаря таким свойствам, как пьезоэлектричность, высокая подвижность носителей заряда и прозрачность в видимом спектре, он широко используется при разработке современных композитов для световых диодов, лазеров, прозрачных электродов, дисплеев и солнечных фотоэлементов [4–6]. Также оксид цинка успешно применяется в производстве оптоэлектроники [7], варисторов [8], катализаторов фотохимических реакций [9], пигментных композиций [10] и сенсорных устройств [11].

Цель исследования настоящей магистерской диссертации заключается в синтезе наноразмерных порошков оксида цинка (ZnO) с заданными морфологическими и функциональными характеристиками с использованием простых, энергоэффективных и малозатратных методов получения.

Актуальность работы обусловлена возрастающим вниманием к вопросам охраны окружающей среды и устойчивого развития. В условиях стремительного индустриального роста и увеличения антропогенной нагрузки наблюдается ухудшение экологической обстановки, связанное с загрязнением атмосферного воздуха и водных ресурсов [12]. Одним из перспективных направлений решения данной проблемы является применение фотокаталитических технологий, в частности, на основе оксида цинка нетоксичного, дешёвого и эффективного полупроводникового материала, способного разлагать широкий спектр органических загрязнителей под действием ультрафиолетового излучения. ZnO, обладая высокой фотокаталитической активностью и устойчивостью к коррозии, может использоваться для очистки сточных вод, также для удаления летучих органических соединений из воздуха [13].

Научная новизна работы заключается в использовании комбинации микроволнового синтеза и метода химического осаждения для получения наноструктурированных порошков ZnO с контролируемыми свойствами. Применение микроволнового метода позволило существенно сократить время синтеза, а также повлияло на морфологию и фотокаталитическую активность полученного материала. В рамках данной работы представлена сравнительная характеристика наноматериалов, полученных разными методами.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Физико – химические свойства оксида цинка

Оксид цинка (ZnO) представляет собой многофункциональный материал, обладающий широким спектром потенциальных применений. Он широко используется в производстве пьезоэлектрических устройств, дисплеев, солнечных элементов, газовых сенсоров, катализаторов, а также в различных направлениях науки, техники и медицины. Особый интерес вызывают низкоразмерные формы ZnO – наночастицы и микрочастицы, которые благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам находят применение в разработке высокочувствительных пьезоэлектрических элементов, дисплеев с высоким разрешением, высокоэффективных солнечных батарей, чувствительных газоанализаторов и высокоактивных катализаторов. В связи с широким спектром применений и необходимостью создания функциональных материалов с заданными свойствами, особую актуальность приобретает разработка доступных и технологически простых методов синтеза нано- и микрочастиц ZnO. Кристаллическая структура оксида цинка может реализовываться в трёх основных модификациях (рисунок 1): наиболее распространённой является гексагональная структура вюрцита; также возможны кубическая фаза с решёткой типа NaCl и кубическая структура сфалерита (цинковой обманки) [14-18]. Последняя может стабилизироваться при выращивании на подложках с кубической симметрией. Кубическая модификация NaCl-тип устойчива лишь при сравнительно высоких давлениях [14-17, 19]. Фазовый переход между вюрцитом и структурой NaCl при варьировании условий давления и температуры подробно рассмотрен в работах [95, 19]. Наиболее термодинамически стабильной при нормальных условиях является структура вюрцита [14, 16, 17].

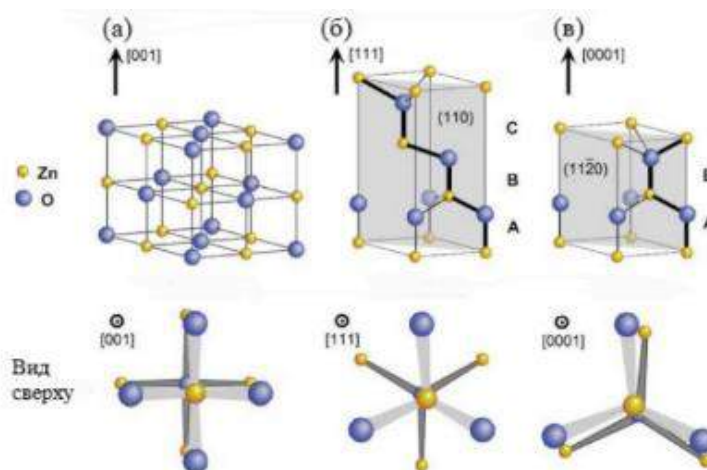


Рисунок 1 – Кристаллическая структура ZnO

(а) кубическая модификация (со структурой типа NaCl), (б) кубический сфалерит (цинковая обманка), (в) гексагональный вюрцит [15]

Оксид цинка в кристаллической структуре вюрцита обладает гексагональной решёткой с параметрами $a=0,3296$ нм и $c=0,52065$ нм. Кристаллическую структуру ZnO можно представить как последовательное чередование атомных слоёв, состоящих из тетраэдрически координированных ионов Zn^{2+} и O^{2-} , ориентированных вдоль оси c (рисунок 2). Такая тетраэдрическая координация обуславливает отсутствие центра симметрии в кристалле, что приводит к проявлению пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств материала. Одной из характерных особенностей ZnO являются полярные поверхности. Наиболее изученной и распространённой является базальная плоскость, в которой противоположно заряженные ионы образуют положительно заряженные поверхности $Zn^+(0001)$ и отрицательно заряженные $O^-(0001)$. Это вызывает возникновение нормального дипольного момента и спонтанной поляризации вдоль оси c , а также приводит к различиям в поверхностной энергии. Для сохранения стабильности полярные поверхности ZnO, как правило, претерпевают значительные атомные перестройки (реконструкции). Однако поверхность $ZnO^+(0001)$ представляет собой исключение – она остаётся атомарно плоской, стабильной и не демонстрирует признаков реконструкции. Исследования причин исключительной стабильности полярных поверхностей $ZnO^+(0001)$ продолжаются и занимают важное место в современной физике поверхности. Кроме базальных граней, к наиболее часто встречающимся плоскостям в кристалле ZnO относятся $\{2110\}$ и $\{0110\}$. Эти неполярные поверхности характеризуются меньшей поверхностной энергией по сравнению с $\{0001\}$ плоскостями [20].

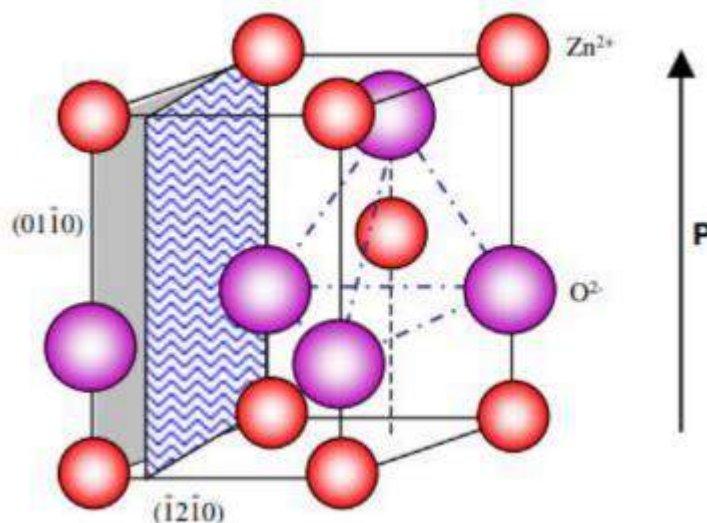


Рисунок 2 – Кристаллическая структура ZnO - гексагональный вюрцит [20]

ZnO привлекает всё большее внимание исследователей благодаря совокупности выдающихся свойств оптических, электрических, магнитных,

пьезоэлектрических, каталитических и газочувствительных, что делает его перспективным материалом для использования в наноэлектронных, оптоэлектронных, нанофотонных и пьезоэлектрических устройствах [21,22].

Одним из ключевых факторов, влияющих на формирование морфологии кристаллов ZnO, является различная поверхностная активность кристаллографических граней при определённых условиях роста. Разные плоскости кристалла характеризуются различными кинетическими параметрами, особенно заметными в условиях направленного синтеза. После стадии зарождения и инкубации кристаллит, как правило, приобретает трёхмерную форму с чётко выраженными низкоэнергетическими гранями. На рисунках 3 (а-с) представлены типичные формы одномерных наноструктур ZnO, которые формируются таким образом, чтобы максимизировать площадь неполярных граней $\{2110\}$ и $\{0110\}$, обладающих пониженной поверхностной энергией. В отличие от этого, морфология, изображённая на рисунке 3 (d), характеризуется преобладанием полярных поверхностей. Такие структуры возможно получить за счёт введения плоских дефектов, ориентированных параллельно полярным плоскостям [22]. Также иногда наблюдаются плоские дефекты и двойники, расположенные вдоль плоскости (0001) , в то время как наличие дислокаций отмечается крайне редко.

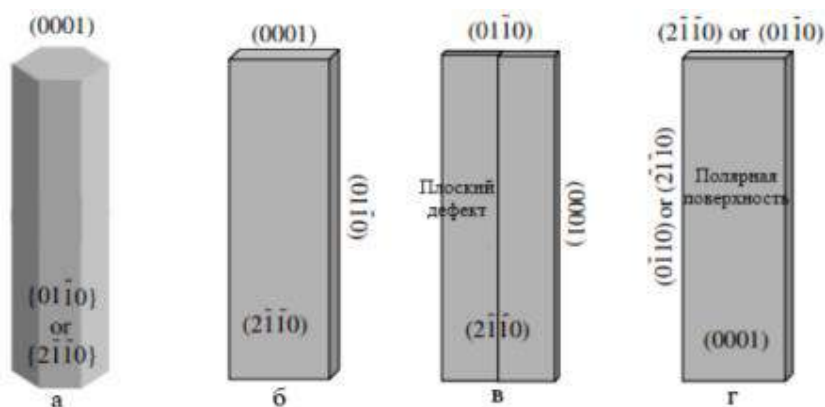


Рисунок 3 – Морфология роста 1D структуры ZnO
 (а) Нанонити / Наностержни, (б) Нанокластеры I типа, (в)
 Нанокластеры II типа, (г) Наноплёнки [22]

Высокая энергия связи экситонов в ZnO обеспечивает возможность экситонных переходов при температуре окружающей среды. Это способствует повышенной эффективности излучательной рекомбинации в процессе спонтанного излучения и снижению порогового напряжения при генерации лазерного излучения. Кроме того, отсутствие центра симметрии в кристаллической структуре вюрцита в сочетании с выраженной электромеханической связью обуславливает значительные пьезоэлектрические и пирозлектрические свойства материала [23].

1.2 Способы получения наноразмерных порошков ZnO

Методы синтеза нанопорошков ZnO и производных композитов представляют значительный интерес для научного сообщества и инженерных разработок. Это связано с возросшей потребностью промышленного сектора в доступных и масштабируемых технологиях получения таких материалов. На сегодняшний день фундаментальные исследования в этой области развиваются преимущественно в рамках двух методологических подходов: физических и химических.

К числу физических методов можно отнести механосинтез, физическое осаждение из паровой фазы, процессы испарения с последующей конденсацией, а также метод электрического взрыва проводников. Химический путь синтеза основан на использовании жидкофазных технологий, включающих соосаждение, методы микроэмульсий, золь-гель синтез, сольвотермальные процессы и термическое разложение прекурсоров.

В данном разделе основное внимание будет уделено обзору ключевых достижений в области получения ультрадисперсного ZnO, а также анализу наиболее эффективных технологий синтеза.

1.2.1 Метод осаждения в синтезе нанопорошков ZnO и его модификации

Метод осаждения представляет собой химическую реакцию, в результате которой из газовой, жидкой или расплавленной фазы выпадает один или несколько компонентов в твёрдом состоянии. Этот способ широко используется для получения нанодисперсных порошков ZnO, а также композитов на его основе. Суть метода заключается в осаждении из растворов, содержащих соли цинка, с применением как органических, так и неорганических соединений, выполняющих функцию осадителей. Наиболее часто в качестве источников ионов цинка применяются соли, такие как нитрат [24] и ацетат [25], поскольку после термической обработки (прокаливания) они полностью разлагаются, не оставляя примесей, благодаря переходу лигандов в газовую фазу. Однако в литературе встречаются примеры использования сульфата цинка [26], при этом возникает необходимость многократной промывки полученного порошка водой или водно-спиртовыми растворами с целью удаления остаточных сульфат-ионов [27]. В качестве неорганических осадителей, как правило, применяются гидроксиды щелочных металлов натрия [28], калия [29], реже лития [30], а также гидроксид аммония, карбонат натрия [31] и карбонат аммония [32]. При этом на данный момент не установлено чёткой зависимости между химической природой используемого осадителя и физико-химическими характеристиками получаемого ZnO. В качестве органических осадителей и стабилизаторов роста также применяются первичные, вторичные и третичные амины [33], а также мочевины [34]. Кроме того, важную роль в управлении морфологией и дисперсностью частиц играют

структурообразующие агенты, представленные высокомолекулярными органическими веществами, такими как водорастворимый крахмал [24], додецилсульфат натрия, полиакриловая кислота различной молекулярной массы [35], поливинилпирролидон [36]. Так, при осаждении ZnO с использованием NaOH в качестве осадителя, в системе дополнительно вводились различные органические соединения, влияющие на структурообразование. В частности, полиакриловая кислота с молекулярной массой 2000 и 10000, а также додецилсульфат натрия использовались как анионные полиэлектролиты, а поливинилпирролидон (8000 и 40000), D-фруктоза и гидроксипропилметилцеллюлоза как неионогенные поверхностно-активные вещества.

Полученные нанопорошки ZnO подвергались сушке при комнатной температуре в условиях пониженного давления, а затем исследовались методом адсорбции-десорбции азота. Было установлено, что использование неионных ПАВ ведёт к незначительному снижению удельной поверхности порошков по сравнению с аналогичными образцами, полученными без стабилизаторов. Напротив, введение ионогенных ПАВ способствует значительному увеличению удельной поверхности – от 9,5 м²/г до 35,0–75,0 м²/г, в зависимости от типа ПАВ. Однако после последующей прокалки при температуре 500 °С в течение 10 минут удельная поверхность снижалась до 12,0–14,0 м²/г. Помимо использования высокомолекулярных соединений для регулирования роста и формирования частиц золя, широкое применение находит гидротермальная обработка [37], позволяющая эффективно управлять размером частиц в широком диапазоне за счёт варьирования температуры и давления среды. В большинстве исследований, посвящённых синтезу наночастиц ZnO методом осаждения, применяются относительно низкие температуры термообработки в пределах 90–120 °С [38, 39], что является безусловным преимуществом с точки зрения энергетической эффективности. Однако особенностью данного метода является необходимость введения в реакционную среду веществ, трудно удаляемых из конечного продукта, что может усложнять последующую очистку.

В работе [28] с помощью Фурье-ИК-спектроскопии был исследован порошок ZnO, полученный в результате осаждения из раствора ацетата цинка с применением карбоната натрия в водно-спиртовой смеси и последующей термообработкой при 100 °С. В спектре были зарегистрированы полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей O–H (3250 и 3400 см⁻¹) и C–H групп -CH₂- и -CH₃ (1400, 1560, 2900, 2980 см⁻¹), что указывает на наличие адсорбированных молекул спирта на поверхности ZnO (рисунок 4). Для удаления углеродсодержащих примесей потребовалась дополнительная термообработка при 250 °С.

Авторы работы [37] синтезировали методом осаждения композиционный материал Al₂O₃-ZnO. Проведённый элементный анализ показал, что содержание алюминия в образце оказалось примерно вдвое выше, чем расчётное. Это расхождение было объяснено тем, что в реакцию

осаждения вступает лишь половина ионов цинка, что подтверждено термодинамическими расчётами. Остаточное количество цинка остаётся в растворе и впоследствии удаляется центрифугированием. По данным электронной микроскопии, полученные порошки ZnO представляют собой агломераты размером свыше 1 мкм, что значительно превышает размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Селякова – Шеррера на основе рентгеноструктурного анализа. С использованием метода осаждения был также получен композит Au-ZnO, в котором источником золота служил тетрахлораурат водорода ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$) [40]. Морфология синтезированных частиц изучалась в зависимости от pH реакционной среды. Были получены три различных типа композитов при значениях pH ниже, равных и выше изоэлектрической точки (ИЭТ) ZnO. При pH ниже ИЭТ на поверхности частиц ZnO наблюдалось осаждение золотых наночастиц размером менее 5 нм (рисунок 5). При pH, равном или выше ИЭТ, прикрепление золота на поверхность ZnO не происходило. Авторы объясняют это тем, что при $\text{pH} < \text{ИЭТ}$ поверхность ZnO приобретает положительный заряд, что способствует адсорбции аниона $[\text{AuCl}_4]^-$. В то же время при $\text{pH} \geq \text{ИЭТ}$ поверхность заряжена отрицательно, что препятствует адсорбции и осаждению золота.

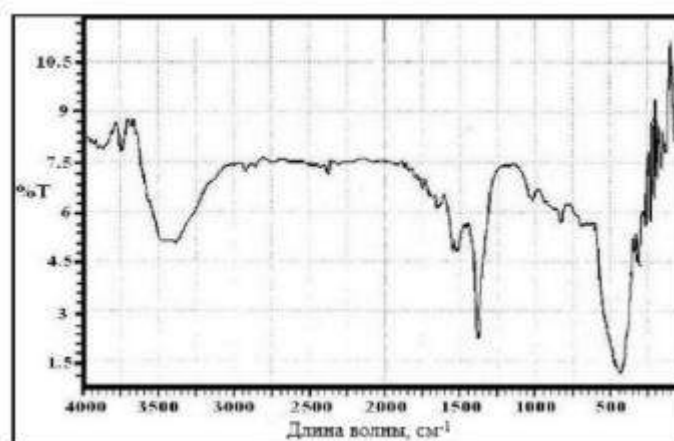


Рисунок 4 – Фурье-ИК-спектр порошка ZnO, полученного осаждением [28]

С помощью метода осаждения также были синтезированы композиты ZnO, легированные оксидами различных металлов Cr_2O_3 [41], MgO [42], MnO_2 [43], NiO [44], V_2O_5 [45]. Такие добавки придают ZnO новые магнитные, оптические и каталитические свойства. Однако следует отметить, что осаждение не всегда оказывается эффективным методом для легирования ZnO, поскольку наличие большого числа компонентов в реакционной смеси затрудняет селективное выделение целевого продукта и удаление побочных соединений.

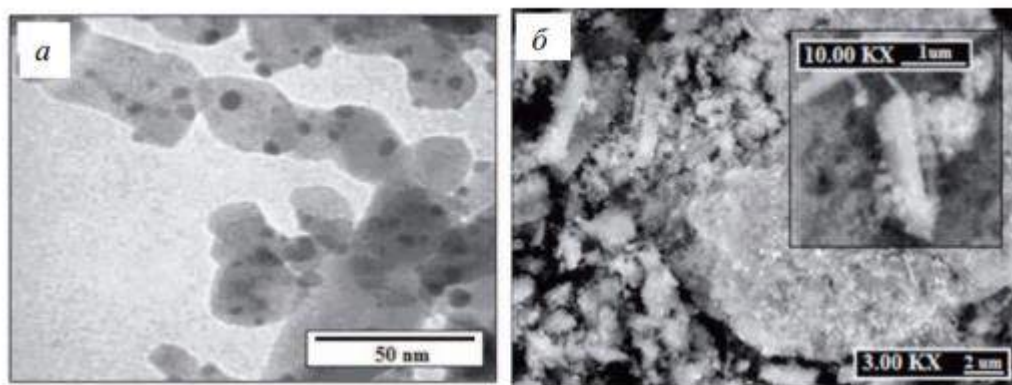


Рисунок 5 – ПЭМ (а) и СЭМ (б) микрофотографии порошка Au/ZnO, полученного методом осаждения при рН, меньше изоэлектрической точки [40]

1.2.2 Микроэмульсионный метод

Микроэмульсии представляют собой многокомпонентные жидкие коллоидные системы, отличающиеся высокой термодинамической стабильностью. Они формируются самопроизвольно при смешении двух плохо смешиваемых жидкостей (например, воды и углеводорода) в присутствии ПАВ, обладающих способностью образовывать мицеллы. Последние представляют собой агрегаты из десятков амфифильных молекул, содержащих как гидрофобные (длинноцепочечные углеводородные радикалы), так и гидрофильные группы. В прямых мицеллах гидрофобные цепи сосредоточены в центре, а гидрофильные группы ориентированы к внешней среде. Однако для синтеза наноматериалов, в частности оксида цинка, преимущественно применяются обратные микроэмульсии, в которых мицеллы служат своеобразными "нанореакторами", ограничивающими рост частиц на наноровне.

Стандартная методика синтеза ZnO через обратные микроэмульсии включает два этапа. Сначала готовят две отдельные системы: одна микроэмульсия содержит раствор цинковой соли (чаще всего ацетата или нитрата), а другая – осадитель (например, гидроксид или карбонат). После смешивания происходит слияние мицелл, внутри которых и протекает химическая реакция с образованием наночастиц. Альтернативно в некоторых исследованиях [48] используются органические прекурсоры цинка, такие как этилат цинка, растворённый в абсолютном этаноле, который выполняет роль полярного растворителя.

Для стабилизации мицелл и эффективного контроля за процессом нуклеации и роста частиц применяют ПАВ, типичные для микроэмульсионной технологии. Наиболее часто используются такие соединения, как АОТ (натриевая соль дигексил сульфоянтарной кислоты) [47, 49], Тритон Х-100 [46], Трегитол N-9 [50] и ЦТАВ (цетилтриметиламмоний бромид) [51]. Эти вещества не только обеспечивают формирование устойчивых мицелл, но и

позволяют варьировать их размеры и внутреннюю структуру, что напрямую влияет на морфологию получаемых наночастиц.

Ключевым преимуществом метода микроэмульсий является его высокая управляемость: изменение состава эмульсий и типа, используемого ПАВ позволяет синтезировать наночастицы различной формы и размера. Примером может служить работа [47], где использовались две микроэмульсии с различными пропорциями компонентов: первая это – АОТ/глицерин/гептан в соотношении 5:5:90, вторая – 30:5:65. В результате в первой системе были синтезированы сферические частицы ZnO, тогда как во второй – стержнеобразные (рисунок 6). Результаты были подтверждены с помощью рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии.

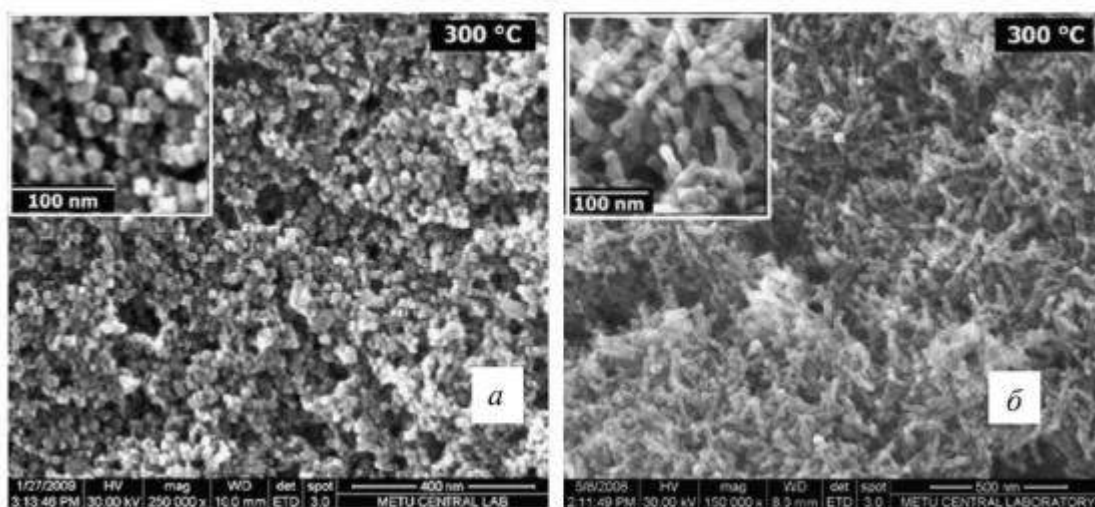


Рисунок 6 – СЭМ микрофотографии частиц ZnO, полученных из эмульсий МЭ1 (а) и МЭ2 (б) и прокаленных при 300°C [47]

Дополнительно показано, что различная структура ПАВ (например, ионные, не ионные, различия в длине углеводородной цепи) приводит к образованию мицелл с различной внутренней организацией (рисунок 7), что в свою очередь влияет на форму и размер синтезированных частиц ZnO. Таким образом, микроэмульсионный подход предоставляет мощный инструмент для целенаправленного синтеза наноструктур оксида цинка с заданными морфологическими и физико-химическими характеристиками.

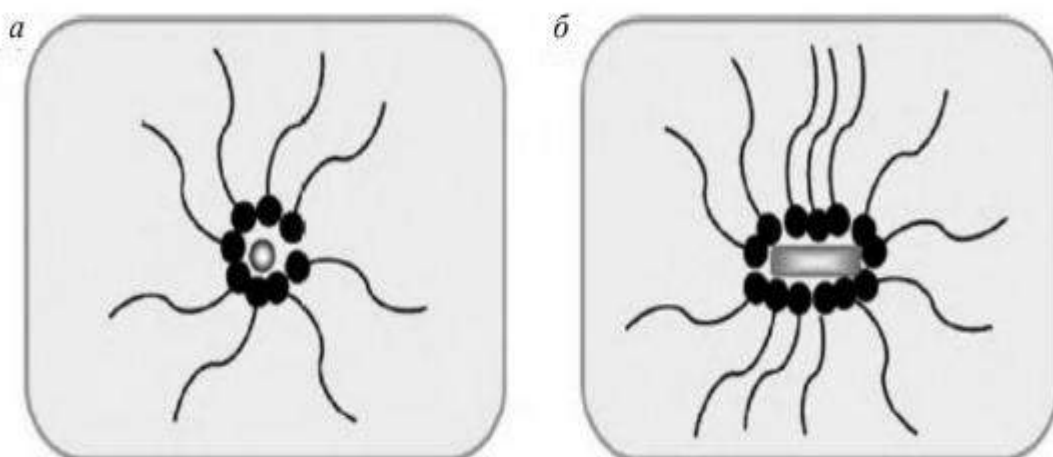


Рисунок 7 – Схема формирования мицелл различной формы в эмульсиях МЭ1(а) и МЭ2 (б) [47]

Таблица 1 в оригинальной работе демонстрирует, как морфологические параметры частиц зависят от состава микроэмульсий и условий последующей термической обработки.

Таблица 1 – Зависимость размеров частиц ZnO от условий синтеза из микроэмульсий МЭ1 и МЭ2 [47]

Температура прокальвания	МЭ1		МЭ2	
	Размер кристаллитов (РФА), нм	Размер частиц (СЭМ), нм	Размер кристаллитов (РФА), нм	Размер частиц (СЭМ), нм
300	16,4	15±1	Не определяли	d: 22±3 l: 66±3
400	28,8	18,0±0,5	41,0	d: 28±1 l: 72±1
500	26,8	24±1	31,7	Не определяли

В исследовании [48] авторы провели сравнительный анализ порошков оксида цинка, синтезированных с использованием неионогенного ПАВ – 2-нонилфенилполиэтиленгликолевого эфира (C₉H₁₉-C₆H₄-(OC₂H₄)_n-OH), в молекулах которого варьировалось количество этиленоксидных фрагментов (n = 2-15). Установлено, что с увеличением степени полимеризации этиленоксидной цепи снижается как средний размер частиц ZnO, так и ширина их размерного распределения, что свидетельствует о более равномерном и контролируемом процессе формирования наночастиц при высоком содержании гидрофильных групп в структуре ПАВ.

Несмотря на высокую научную значимость и потенциал микроэмульсионного подхода для точного управления параметрами синтезируемых наноструктур, его широкое применение на практике ограничено рядом серьезных факторов. Среди ключевых недостатков данного метода следует выделить: необходимость использования дорогостоящих и зачастую малодоступных реагентов, повышенную пожаро- и взрывоопасность используемых органических растворителей, низкий выход целевого продукта, что связано с термодинамическими ограничениями микроэмульсионного равновесия. Эти обстоятельства существенно осложняют масштабирование синтеза и внедрение технологии в промышленное производство.

1.2.3 Сольвотермальный метод

Сольвотермальный синтез представляет собой эффективный метод получения различных неорганических соединений, в том числе оксида цинка, в условиях повышенных температуры и давления, реализуемых в герметичных реакционных системах. Преимущество данного подхода заключается в возможности увеличения растворимости исходных веществ, плохо растворимых при нормальных условиях, а также в контроле процессов нуклеации и кристаллизации за счёт вариации термодинамических параметров среды. Гидротермальный метод, широко применяемый для получения наноструктур ZnO, рассматривается как частный случай сольвотермального синтеза, где растворителем выступает вода.

Современные исследования в этой области сосредоточены на разработке подходов к синтезу частиц оксида цинка различной морфологии: сферической [52], в форме стержней [53], нанонитей, осаждённых на подложки [54], а также композитных систем [55, 56]. Одним из подходов является комбинирование метода осаждения с последующей гидротермальной обработкой. В качестве осадителей, как правило, применяют гидроксид натрия [57], гидроксид аммония [58] или гексаметиленetetрамин [54], при этом последующее автоклавирувание позволяет контролировать рост и кристаллическую ориентацию частиц ZnO.

Особое внимание уделяется влиянию природы добавленных ПАВ на морфологию частиц. Так, при использовании цетилтриметиламмонийбромида (СТАВ) формируются чешуйчатые структуры ZnO [59], тогда как в присутствии диэтиленгликоля синтезируются вытянутые нанокристаллы [53]. Отсутствие ПАВ, напротив, способствует образованию преимущественно сферических наночастиц.

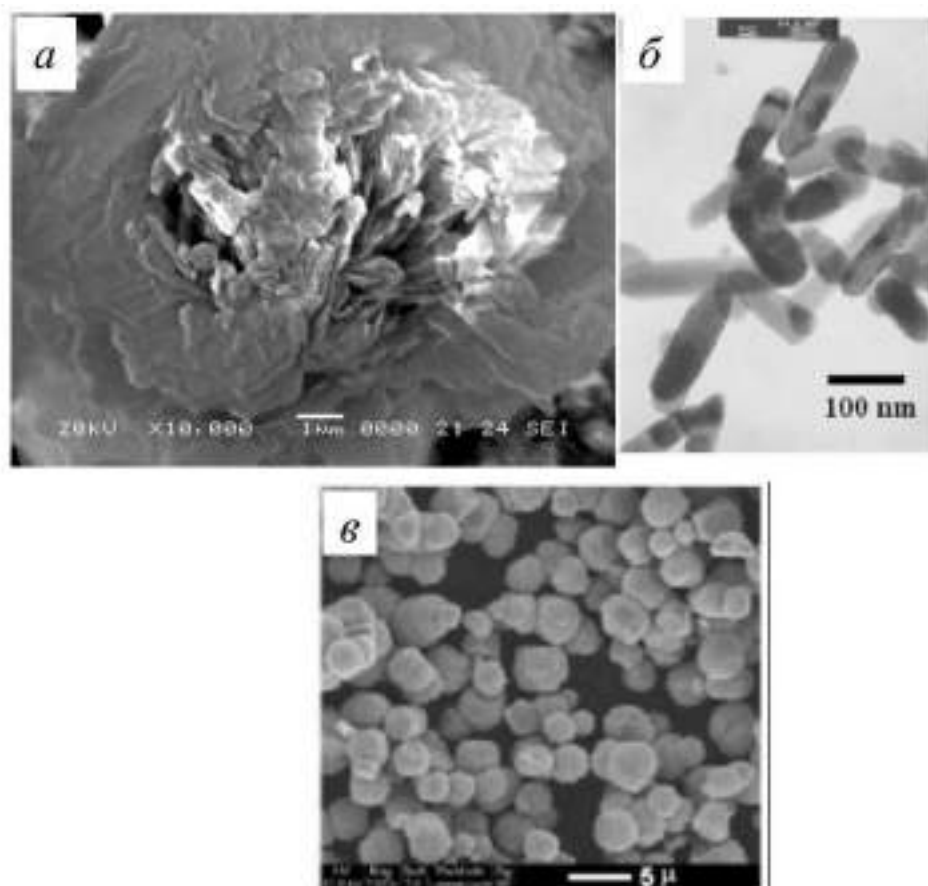


Рисунок 6 – ПЭМ микрофотографии порошков ZnO, полученных с использованием СТАВ (а), диэтиленгликоля (б) и без ПАВ (в) [59]

В ряде исследований [60, 61] показано, что pH реакционной смеси существенно влияет на ориентацию и морфологические характеристики кристаллитов ZnO (рисунок 7). Для оценки степени анизотропии роста исследователями был введён параметр «относительный коэффициент текстуры» (Relative Texture Coefficient), отражающий доминирование роста вдоль определённых кристаллографических плоскостей. Выявлено, что процесс кристаллизации включает конкуренцию между ростом вдоль плоскостей (100), (101) и (002), и изменение pH среды способствует смещению равновесия между этими направлениями. При значениях pH < 10 наблюдается кристаллизация в гетерогенной системе с участием ионов $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ и аморфного $Zn(OH)_2$, что ведёт к образованию менее упорядоченной структуры. Напротив, при pH > 10, достигаемом добавлением аммиака, образуется гомогенная реакционная среда, способствующая формированию более упорядоченных нанокристаллов.

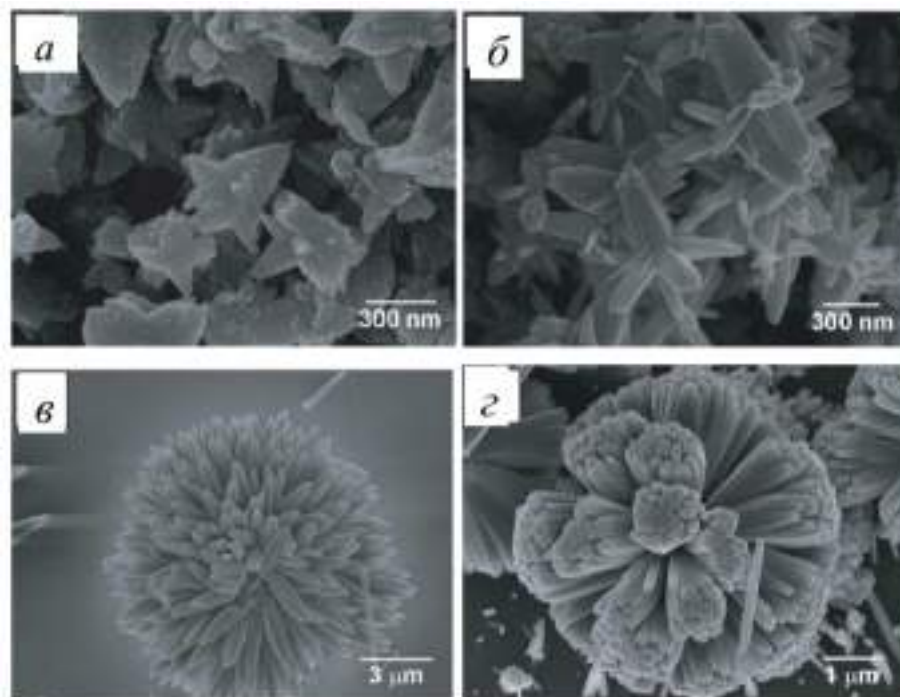


Рисунок 7 – СЭМ микрофотографии порошков, полученных в гидротермальных условиях при различных величинах pH: 9 (а), 10 (б), 11 (в), 11,5 (г) [49]

Допирование оксида цинка в условиях сольвотермального синтеза остаётся активно изучаемым направлением. В литературе описаны случаи успешного введения различных примесных элементов, включая Al, Sn, Ga, In, Sb и Cu [62–67]. Тем не менее, чёткая взаимосвязь между параметрами синтеза и эффективностью допирования пока не установлена. В частности, в работе [55] показано, что ионы европия (Eu^{3+}) внедряются в междоузлия кристаллической решётки ZnO, формируя точечные дефекты. Это подтверждается появлением красной полосы в спектре фотолюминесценции, обусловленной 4f-переходами. В другом исследовании [56] при допировании ZnO окисью неодима (Nd_2O_3) установлено, что лишь часть Nd растворяется в решётке, о чём свидетельствует наличие дополнительных пиков на дифрактограмме и изменение параметров элементарной ячейки. При этом увеличение содержания Nd до 5 мас.% вызывает сужение ширины запрещённой зоны ZnO с 3,35 до 3,22 эВ, что зафиксировано с помощью УФ-спектроскопии.

1.2.4 Золь-гель метод

Золь-гель метод представляет собой один из эффективных путей синтеза ультрадисперсных порошков, основанный на стадийном переходе золя – коллоидной дисперсии твёрдых частиц в жидкой фазе – в гелеобразное состояние. Существует два типа гелей: образующиеся из полимерных золь

(1), в которых гелеобразование связано с полимеризацией мономеров, и из коллоидных зольей (2), где сшивка частиц осуществляется за счёт дисперсионных взаимодействий между мицеллами [68].

Использование полимерных зольей в синтезе наноматериалов на основе оксида цинка ограничено в связи с рядом технологических трудностей, включая высокую токсичность реагентов, их нестабильность при контакте с воздухом, а также сложности в аппаратурном обеспечении. В связи с этим в практическом применении преимущественно используются коллоидные золи, благодаря их относительной экологической безопасности, энергетической эффективности и высокой степени воспроизводимости результатов.

Одной из ключевых задач при работе с коллоидными золь-гель системами является целенаправленное конструирование их структуры. Для этого применяется широкий спектр методов: регулирование кислотно-щелочного баланса реакционной среды [69], изменение гидродинамических условий (например, скорости центрифугирования [70]), контроль вязкости путём выбора подходящего растворителя [58, 60], подбор ПАВ [72], а также варьирование состава исходной смеси [74].

На морфологические характеристики частиц ZnO, синтезируемых данным методом, значительное влияние оказывает значение pH. Так, как показано в работах [69, 74], при pH = 9 формируются наибольшие по размеру наночастицы: 14–25 нм (рисунок 8), в то время как при pH = 6–7 синтезируемые порошки оказываются преимущественно аморфными, что, вероятно, обусловлено подавлением реакции гидролиза. Повышение pH до 9 способствует интенсификации кристаллизации, тогда как дальнейшее увеличение pH до 11 приводит к замедлению роста кристаллов, что, по-видимому, связано с избыточной скоростью гидролиза и образованием чрезмерно мелких кристаллитов, о чём свидетельствует снижение интенсивности рефлексов на дифрактограммах. Температура прокаливания является ещё одним важным фактором, оказывающим влияние на морфологию получаемых наночастиц, поскольку рост кристаллитов происходит за счёт поверхностной диффузии, кинетика которой определяется условиями термической обработки [75–77]. Так, при пиролизе геля наблюдается умеренное увеличение размеров частиц ZnO: от 18 до 21 нм при повышении температуры с 600 до 750 °С [76]. В других исследованиях [63, 77] установлена зависимость энергии активации роста кристаллов от температуры. В частности, в температурном диапазоне 650–1100 К наблюдалась температурная зависимость энергии активации, тогда как при 750–1650 К данная зависимость исчезала (рисунок 9).

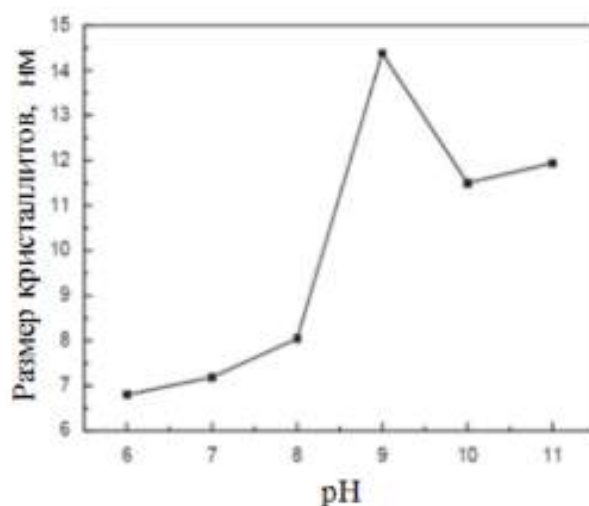


Рисунок 8 – Зависимость размера кристаллитов ZnO от pH реакционной среды [69]

Для контроля формирования золя в процессе синтеза ZnO также применяются различные структурообразующие добавки. Так, лимонная кислота использовалась в качестве золеобразователя, а этиленгликоль, полиэтиленгликоль и поливиниловый спирт – в роли структурообразующих агентов [77]. Установлено, что морфология конечного продукта зависит как от химической природы этих соединений [77], так и от их мольного соотношения с золеобразователем [78]. По мнению авторов работы [72], различия в морфологии связаны с особенностями реакционных центров используемых структурообразующих веществ.

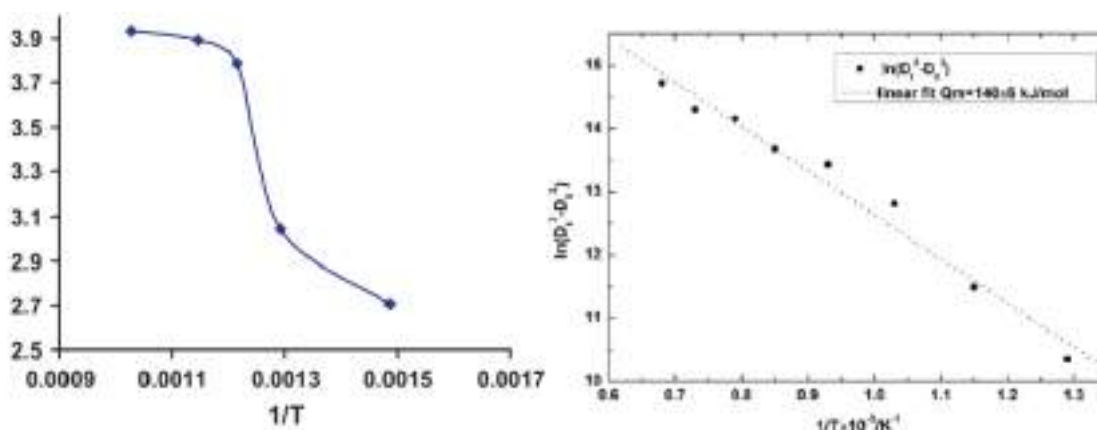


Рисунок 9 – Зависимость размера частиц ZnO от температуры прокаливания: (а), (б) [64] [66]

На рисунках 10 и 11 можно увидеть, как структурообразующие агенты влияют на морфологию ZnO.

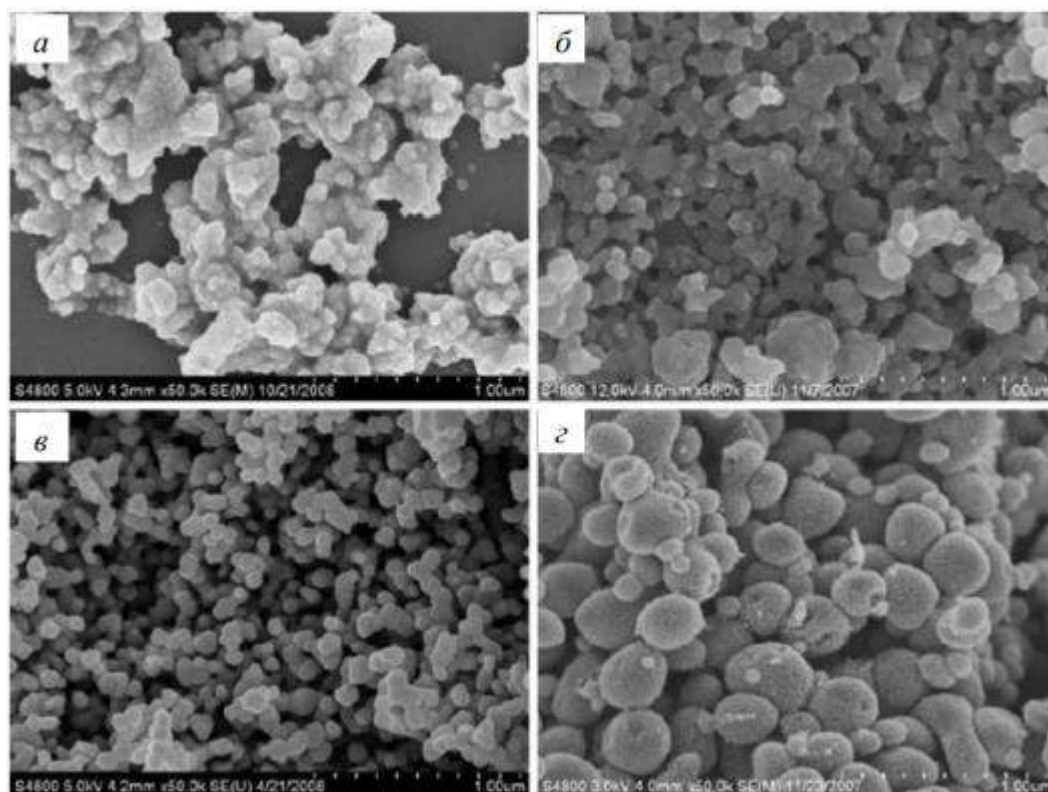


Рисунок 10 – ПЭМ Микрофотографии ZnO, полученного без использования структурообразующего агента (а), с использованием этиленгликоля (б), полиэтиленгликоля 2000 (в) и поливинилового спирта (г)

Как отмечают Khilola Usmonova и другие в [79] для проведения фотокаталитических реакций был получен катализатор на основе ZnO. С целью увеличения удельной поверхности и повышения стабильности материала были синтезированы нанокомпозиты ZnO/SiO₂ с применением золь-гель технологии, включающей введение диоксида кремния в состав. Анализ морфологии поверхности нанокомпозитных плёнок, сформированных при различных температурах, с использованием атомно-силовой микроскопии показал, что при температуре 30 °С поры на поверхности имели равномерное распределение и одинаковые размеры. В то же время при температуре 80 °С наблюдалось нарушение пористой структуры, обусловленное воздействием повышенной температуры. Исследование текстурных характеристик методом ртутной порозиметрии показало, что удельная поверхность композитов, синтезированных при различных температурах, находится в диапазоне от 613,6 до 684,2 м²/г, средний диаметр пор составляет 1,8–6,5 нм, а объём пор – 0,256–0,309 см³/г.

Как можно увидеть на рисунке 11 показаны изображения порошков ZnO синтезированных при разных мольных отношениях этиленгликоля и лимонной кислоты.

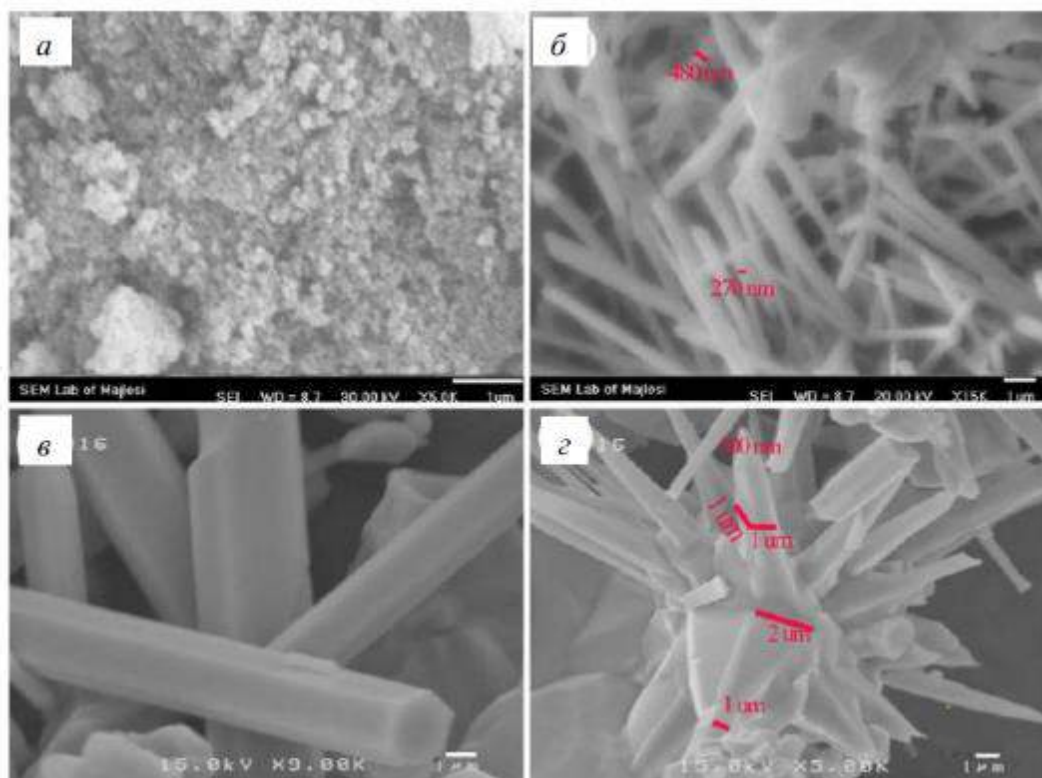


Рисунок 11 – СЭМ Микрофотографии порошков ZnO, полученных при различных мольных отношениях этиленгликоля и лимонной кислоты: 2:1 (а), 4:1 (б), 7:1 (в), 9:1 (г) [78]

В исследовании [80] при введении этилендиамина были получены наностержни, состоящие из сферических частиц ZnO (рисунок 12). Было показано, что варьирование мольного соотношения этилендиамина и источника цинка позволяет управлять пористостью формирующихся структур. Предполагается, что ключевую роль в формировании наностержней играет образование комплекса $[Zn(en)_2]^{2+}$, выступающего в роли связующего элемента между сферическими частицами.

В статье [81] авторами указано что, был разработан способ получения гелей на основе наночастиц ZnO (ZnO NPs), основанный на золь-гель методе с применением ацетата цинка в качестве исходного соединения. Метод синтеза был оптимизирован с учётом условий формирования устойчивых гелей. Установлено, что наилучшая стабильность гелей достигается при комнатной температуре, $pH \approx 8$ и молярной концентрации ионов цинка в пределах 0,01–0,2 М. Добавление полисахарида оказывает существенное влияние на реологические характеристики и микроструктуру полученных гелей. В ходе экспериментов выяснилось, что гидроксиэтилцеллюлоза является наиболее подходящим полисахаридом-стабилизатором для синтеза гелей ZnO. Микроструктурный анализ показал, что гель, стабилизированный гидроксиэтилцеллюлозой, состоит из частиц неправильной формы,

объединённых в агрегаты размером от 150 до 1400 нм, при этом в материале наблюдается выраженное гистерезисное поведение.

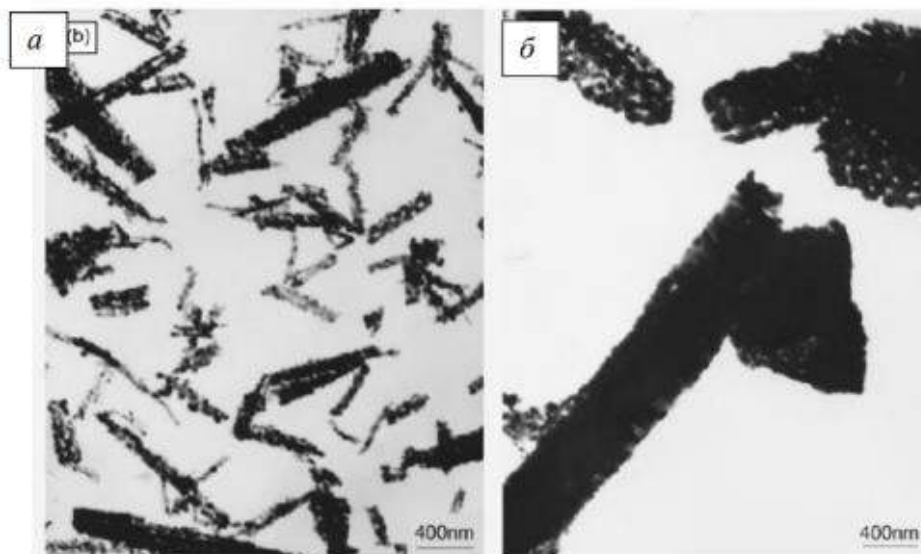


Рисунок 12 – ПЭМ микрофотографии стержней ZnO [80]

Работа [82] подтверждает возможность направленного контроля над текстурой и морфологией наноматериалов, полученных золь-гель методом, за счёт варьирования условий синтеза. В частности, при использовании мочевины и поликарбоната были синтезированы нанотрубки, состоящие из сферических частиц ZnO. В аналогичном исследовании [83], где в качестве золеобразователя применялась щавелевая кислота, также получены наносферы, однако их упорядоченное формирование в структуры стержневого типа не наблюдалось. Это косвенно подтверждает высказанную ранее гипотезу о ключевой роли этилендиамина в организации макроструктуры. Тем не менее, при мольном соотношении ацетата цинка и щавелевой кислоты 3:1 наблюдалось начальное формирование наностержней, аналогичных полученным с участием этилендиамина (рисунок 13).

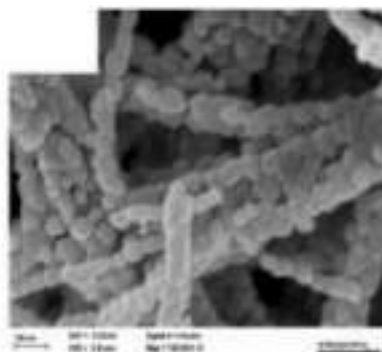


Рисунок 13 – СЭМ микрофотография ZnO, синтезированного при мольном отношении $Zn/H_2C_2O_4 = 3$ [82]

1.2.5 Синтез наноразмерных порошков методом высокоэнергетического помола

Высокоэнергетический помол представляет собой один из эффективных способов получения наноматериалов, относящихся к категории методов типа «сверху-вниз», как это было отмечено Р. Фейнманом [84]. Морфология образующихся наноструктурированных порошков в данном методе определяется рядом технологических параметров, включая продолжительность помола, скорость вращения рабочих тел мельницы и соотношение массы шаров к массе исходного порошка. Однако метод характеризуется ограниченной гибкостью: изменение указанных параметров позволяет контролировать преимущественно размер частиц и уровень микродеформаций в кристаллической решётке.

Так, в исследовании [85] были получены нанопорошки ZnO с размерами частиц от 20 до 120 нм путём измельчения исходного материала с частицами порядка 8 мкм в течение различных временных интервалов. При помощи сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа была установлена зависимость среднего размера кристаллитов и степени микродеформаций от длительности механической обработки. С увеличением времени помола наблюдалось уменьшение размеров кристаллитов и рост внутреннего напряжения в решётке (рисунок 14).

Тем не менее, альтернативные результаты представлены в работе [86], где зафиксировано снижение напряжения в кристаллической решётке при увеличении продолжительности помола. Как и в [85], авторы отмечают наличие насыщения в зависимости при достижении определённого временного порога. Объяснение этому феномену предложено в [87], где выдвинута гипотеза о релаксации решётки вследствие динамического нагрева порошка в процессе помола.

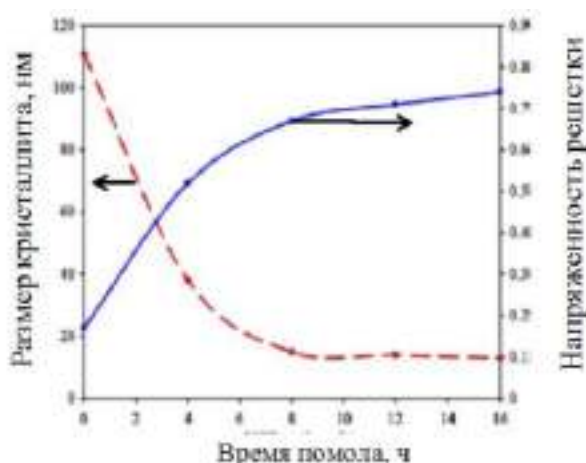


Рисунок 14 – Зависимость размера кристаллитов и напряженности кристаллической решетки от продолжительности помола [85]

Метод высокоэнергетического помола также находит применение в синтезе легированных наноматериалов. В ряде исследований [88–92] были получены ультрадисперсные порошки ZnO, легированные элементами Ti, Al, Mg и Co. Помимо ранее упомянутых параметров процесса, на морфологию порошков существенное влияние оказывает концентрация легирующего элемента. Так, в работе [88] показано, что при увеличении содержания титана до 0,05 мол.% происходит уменьшение размеров кристаллитов ZnO. Напротив, в исследовании [90] установлено, что при легировании магнием размер кристаллитов увеличивается с ростом содержания примеси. В работе [92] механохимическое измельчение использовалось для активации и равномерного смешивания прекурсоров.

Одной из характерных особенностей высокоэнергетического помола является формирование порошков с высокой дефектностью, которая, по мнению ряда авторов, напрямую определяет их физико-химические свойства. Например, в исследовании [93] показано, что с увеличением продолжительности помола возрастает интенсивность поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, что свидетельствует о росте концентрации дефектов в структуре ZnO.

Важным фактором, влияющим на чистоту конечного продукта, является материал, из которого изготовлены рабочие тела мельницы. В статье [94] было установлено, что при использовании циркониевых шаров в порошках ZnO появляются примеси циркония, концентрация которых возрастает с увеличением времени помола. Данный эффект представляет собой серьёзное ограничение метода, поскольку даже незначительное загрязнение способно существенно изменить свойства материала и затруднить получение продуктов с воспроизводимыми характеристиками.

Следует отметить, что большинство публикаций, посвящённых высокоэнергетическому помолу, демонстрируют схожую структуру и близкие результаты [95, 96]. Однако в работе [97] предложена оригинальная модификация метода, заключающаяся в сочетании механохимической обработки с ультразвуковым воздействием. В результате авторы смогли в один этап синтезировать ультрадисперсный ZnO из металлического цинка. Помол проводился в водной среде, которая обеспечивала окисление цинка. Механизм реакции включал последовательные стадии: столкновение частиц, инициированную трением химическую реакцию, адсорбцию образующегося ZnO и повторное столкновение. Установлено, что даже без ультразвука возможно образование оксида цинка, однако степень превращения в этом случае не превышала 70%, в то время как при ультразвуковой активации достигалась полнота окисления – до 100%.

1.2.6 Синтез наноразмерных порошков оксида цинка микроволновым методом

Yungao Cai и Jinwen Huang в работе [98] синтезировали порошки ZnO с цветочной морфологией (рисунок 15) с использованием простого оборудования и реагентов, но несмотря на это сам метод высокоэффективен. Порошки были получены с, помощью микроволн, при различной длительности времени синтеза, такие как: 10 минут, 15 минут, 20 минут, 30 минут и сорок минут. С помощью аналитических чистых хлорида цинка и аммиачной воды были подготовлены растворы, которые в последствии нагревались в микроволновой печи марки Galanz model P70D10P-TE при мощности в 240 Вт. В работе также отмечается, что выход наночастиц ZnO не зависит от времени воздействия микроволн.



Рисунок 15 – СЭМ изображение порошков ZnO полученные в микроволновой печи (а) при 10 мин, (б) при 15 мин [98]

Также в статье указывается фотокаталитические свойства полученных образцов. Для его исследования была выбрана деградация красителя метилоранжа. На рисунке 16 можно заметить, как изменяется пики поглощения в зависимости от времени.

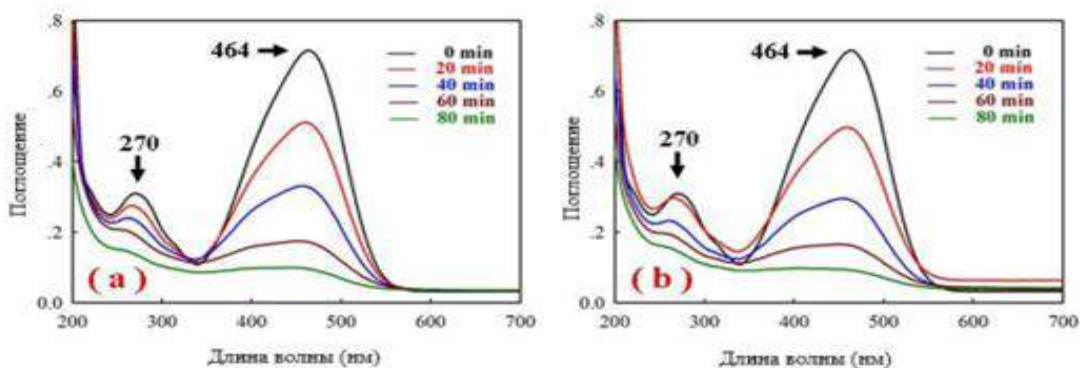


Рисунок 16 – Фотокаталитическая деградация метилоранжа (а) при 10 мин, (б) при 15 мин [98]

Чаще всего микроволновой метод используется в совокупности с другими методами или как вспомогательный метод. Например: микроволновой-гидротермальный синтез, микроволновой-сольвотермический синтез и микроволновой-гибридный синтез [99].

1.3 Фотокатализ ZnO

С развитием промышленности и ростом уровня жизни населения значительно увеличилось потребление природных ресурсов, что, в свою очередь, привело к возникновению энергетических кризисов и усилению загрязнения окружающей среды. В последние годы фотокаталитические технологии привлекли внимание как перспективный, экономически выгодный, экологически безопасный и устойчивый подход, вызвавший значительный научный интерес. Тем не менее, существующие фотокаталитические решения пока не в полной мере соответствуют требованиям промышленного применения. Основным препятствием на пути к индустриализации данной технологии остаётся необходимость создания высокоэффективного фотокатализатора, который бы совмещал в себе четыре ключевых свойства: высокую фотокаталитическую активность, развитую удельную поверхность, способность эффективно использовать солнечное излучение и пригодность к повторному использованию [100].

Количество фотонов, достигающих поверхности фотокатализатора, напрямую определяет скорость фотохимической реакции, что свидетельствует о её протекании преимущественно на адсорбированной фазе полупроводниковой частицы. Поверхностная морфология, включая размер и форму частиц, играет важнейшую роль в эффективности фотокаталитического окисления. Наиболее изученным фотокатализатором остаётся диоксид титана (TiO_2) благодаря его доступности, относительной дешевизне и высокой химической стабильности. Однако широкая запрещённая зона TiO_2 ограничивает его активность – возбуждение возможно только под воздействием ближнего УФ-излучения. Кроме того, фотогенерируемые пары электронов и дырок склонны к быстрой рекомбинации, что снижает квантовый выход процесса.

В связи с этим оксид цинка (ZnO), обладающий схожей шириной запрещённой зоны, привлёк значительное внимание как перспективный материал для фотокаталитического разложения загрязняющих веществ. Наноструктурированные формы ZnO считаются эффективными кандидатами для фотодеградации устойчивых органических загрязнителей под действием солнечного света. Это обусловлено рядом преимуществ: невысокой стоимостью синтеза (на 75% ниже по сравнению с TiO_2 и Al_2O_3), экологической безопасностью, а также способностью поглощать более широкий диапазон солнечного спектра.

Среди различных методов получения наноструктур ZnO предпочтение часто отдаётся методам на основе растворов, поскольку они позволяют точно

контролировать параметры роста наночастиц. Эффективность фотокатализаторов на основе ZnO может быть значительно повышена за счёт таких подходов, как легирование металлами или неметаллами, формирование гетероструктур с другими полупроводниками, а также комбинирование с углеродными наноматериалами. Эти модификации способствуют сужению ширины запрещённой зоны, снижению скорости рекомбинации электронно-дырочных пар, улучшению разделения зарядов, увеличению генерации активных радикалов (например, гидроксильных), формированию более мелких частиц с увеличенной удельной поверхностью и улучшению дисперсности в реакционной среде [101].

Таким образом, ZnO рассматривается как эффективная альтернатива TiO₂ за счёт аналогичной ширины запрещённой зоны и улучшенных характеристик поглощения видимого света, что открывает возможности для более полного использования солнечного излучения при меньших энергетических затратах [102]. Дополнительные улучшения фоточувствительности и активности ZnO достигаются путём создания гетеропереходов, легирования переходными металлами и модификации поверхности, что позволяет адаптировать материал под конкретные фотокаталитические задачи [102].

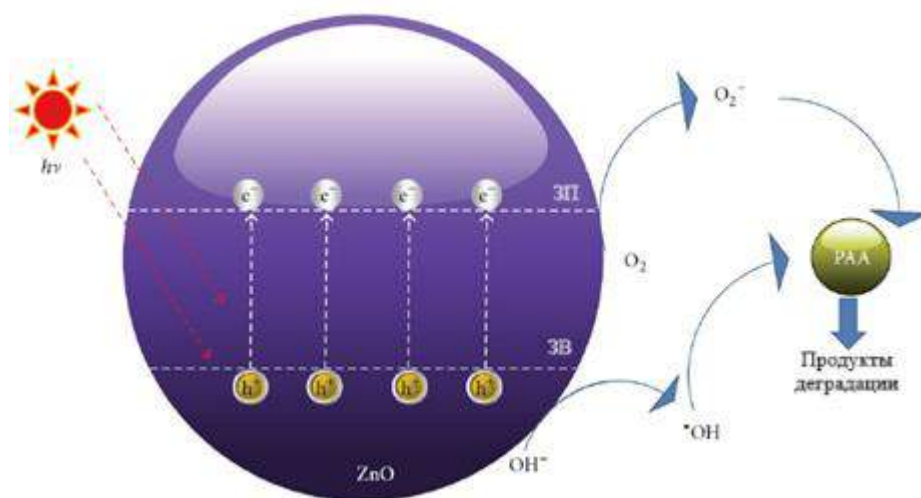


Рисунок 17 – Схема фотокатализа на примере ZnO [103]

На рисунке 17 показана схема фотокатализа. При попадании светового излучения на полупроводник он поглощает энергию фотона. При условии, что фотон будет обладать энергией превышающей ширину запрещенной зоны, электроны начнут переходить из зоны валентности в зону проводимости, что приводит к образованию пар электрон-дырка (e^-/h^+), которые мигрируют к поверхности частицы. По формуле (1).



где h – масса образца, Дж·с;

ν – частота, Гц.

Возбуждённые электроны и дырки далее участвуют в реакциях на поверхности материала. Электроны могут восстанавливать кислород, присутствующий в растворе или воздухе, с образованием активных форм кислорода, таких как супероксид-радикалы (O_2^-). По формуле (2)



В то же время дырки могут окислять молекулы воды или гидроксид-ионов до гидроксильных радикалов ($\cdot OH$). По формуле (3). Эти активные формы кислорода и гидроксильные радикалы обладают высокой окислительной способностью и способны разрушать широкий спектр органических загрязнителей, разрывая химические связи и переводя сложные молекулы в простые и безопасные продукты, такие как CO_2 и H_2O .



Важно отметить, что рекомбинация пар электрон-дырка снижает эффективность фотокатализа. Таким образом фотокатализ зависит от плотности генерации пар электрон-дырка, скорости рекомбинации, наличие кислорода или воды для образования радикалов и структуры, поверхности фотокатализатора.

Рассчитаем длину волны излучения, при котором в оксиде цинка электроны начнут переходить в возбужденное состояние.

$$\lambda = \frac{hc}{E}, \quad (4)$$

где λ – длина волны, м;

c – скорость света, м/с;

E – энергия фотона, Дж.

Как уже отмечалось ранее, ширина запрещенной зоны у ZnO составляет 3,37 электрон вольт, что в переводе примерно равняется $5,392 \cdot 10^{-19}$ джоулей. Подставив все значения по формуле (4) и посчитав, получим, что длина волны должна быть не меньше, чем 3,67 нанометра. По электромагнитному спектру, такая длина волны соответствует ультрафиолетовому излучению.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данном разделе рассмотрены два метода синтеза наноразмерных порошков методом химического осаждения и микроволновым методом. Данные методы являются дешевыми и простыми в исполнении, не требующие сложного оборудования. Для каждого метода будет описана подробная инструкция, выполненная мной, а также будут приведены фотографии сделанные во время исполнения работы.

2.1 Синтез методом химического осаждения

Для данного метода были использованы следующие реактивы: двуводный ацетат цинка $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$, гидроксид натрия (NaOH), а в качестве ПАВ был использован натрий додецилсульфат $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na})$. Все реагенты показаны на рисунке 18.

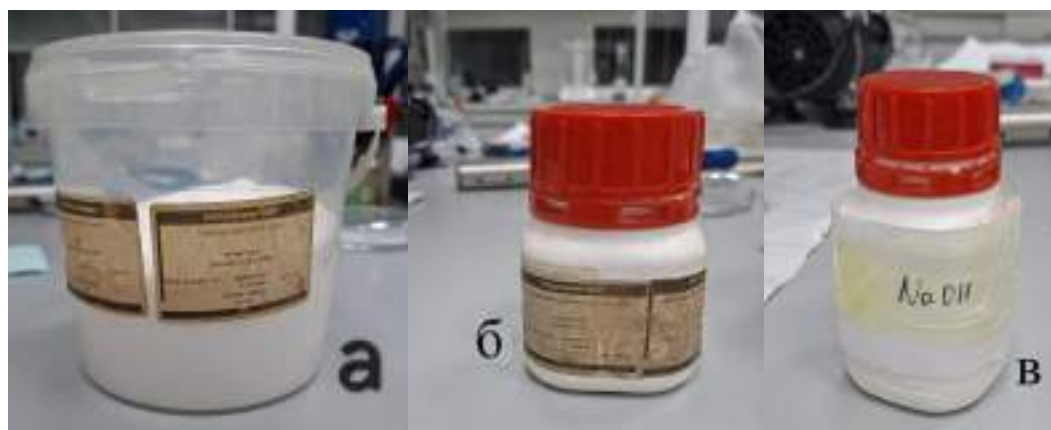


Рисунок 18 – Реагенты использованные при синтезе химическим осаждением (а) ацетат цинка, (б) натрий додецилсульфат, (в) гидроксид натрия

С помощью химического осаждения были синтезированы три порошка, с разными молярными концентрациями ацетата цинка. Для начала, были предварительно подготовлены нужные реактивы. Для первого порошка требуется 0,1 М ацетата цинка, 0,5 М гидроксида натрия и 10 мМ натрия додецилсульфата. Для второго порошка 0,2 М ацетата цинка, 0,5 М гидроксида натрия и 10 мМ натрия додецилсульфата. А для третьего, 0,075 М $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,5 М NaOH, 10 мМ $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na})$. Необходимая масса была рассчитана по формуле (7).

Формула (5) – молярная концентрация

$$C = \frac{v}{V}, \quad (5)$$

где C – молярная концентрация, М;
 ν – количество вещества, моль;
 V – объем, м³.

Формула (6) – количество вещества

$$\nu = \frac{m}{\mu}, \quad (6)$$

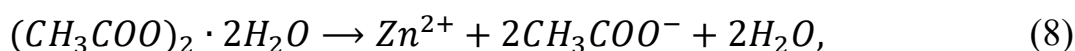
где m – масса, кг;
 μ – молярная масса, кг/моль.

Если подставить формулу (6) в формулу (5) и выразить m , то получится формула

$$m = C \cdot V \cdot \mu \quad (7)$$

После выполнения расчетов были получены следующие массы реагентов: двуводный ацетат цинка для первого раствора (1,0975 г), для второго (2,195 г) и для третьего (0,8231 г). Для каждого раствора массы гидроксида (1,9995 г) натрия и натрия додецилсульфата (0,4326 г) одинаковы.

Процесс синтеза начался с измерения необходимого количества реагентов на аналитических весах. Ацетат цинка был растворен в 50 мл дистиллированной воды и помещен на магнитную мешалку для гомогенизации при скорости 500 об/мин без нагрева. Аналогичным образом был подготовлен раствор гидроксида натрия. NaOH растворили в 100 мл дистиллированной воды, и раствор был также перемешан на магнитной мешалке до полной гомогенизации. Это делается для того, чтобы $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaOH диссоциировали на ионы, показанные в формулах (8) и (9). В растворе появляются свободные гидроксид-ионы (OH^-), которые будут участвовать в осаждении $\text{Zn}(\text{OH})_2$. После того, как оба раствора стали однородными они были смешаны.



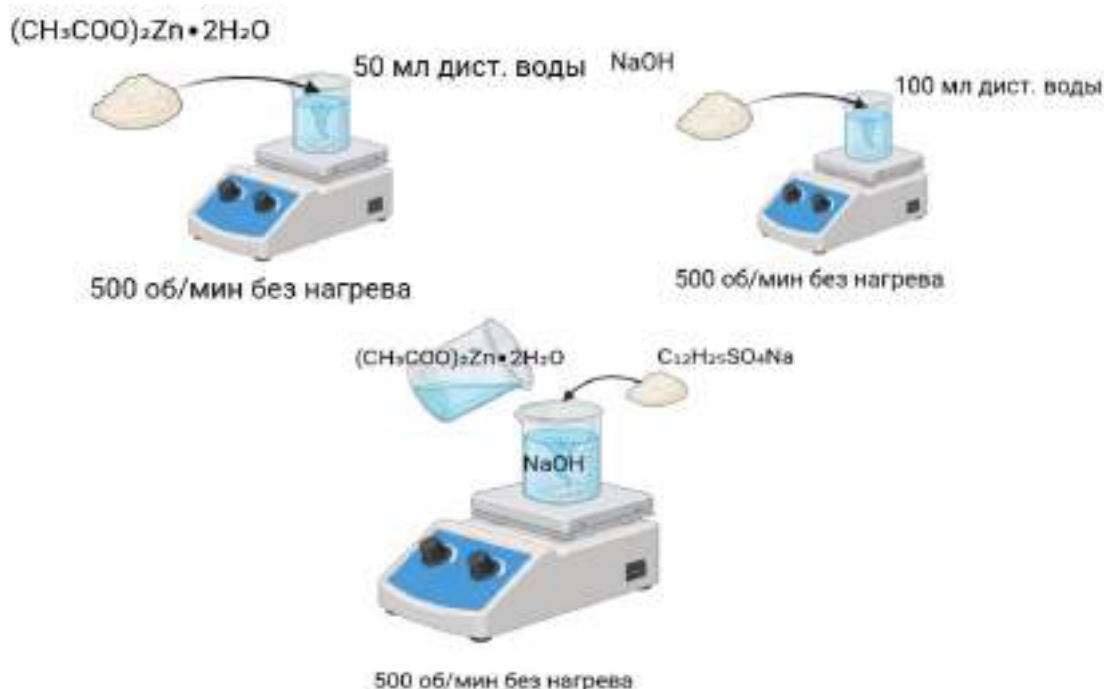


Рисунок 19 – иллюстрация метода химического осаждения

При смешивании растворов ацетата цинка и гидроксида натрия, происходит реакция осаждения гидроксида цинка, показанная в формуле (10).



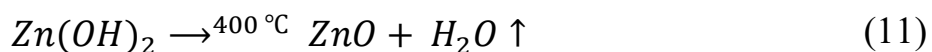
$Zn(OH)_2$ нерастворимый в воде белый осадок. Реакция происходит при pH больше чем 7, который обеспечивается наличием NaOH. Далее в смесь добавляется ПАВ (натрий додецилсульфат). Натрий додецилсульфат это анионное поверхностно-активное вещество. Оно адсорбируется на поверхности части гидроксида цинка, предотвращая их агломерацию и тем самым обеспечивая более равномерное распределение частиц в растворе [104]. Полученный раствор оставался на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение суток для достижения полной однородности раствора (рисунок 19). На этом этапе в растворе появились мелкодисперсные порошки, которые медленно осаждались. На следующем этапе раствор был разделен на четыре равные части и помещен в центрифужные пробирки. Растворы подверглись центрифугированию при скорости 3000 об/мин в течение 7 минут на центрифуге Sigma 2-16P (рисунок 20). Под действием центробежной силы частицы осадков осели на дно пробирок. После этого аккуратно сливали верхний слой жидкости и добавляли дистиллированную воду для промывки осадка. Процесс промывания повторялся пять раз для удаления примесей. После этого осадок был перенесен в чашку Петри и помещен в сушильную

печь для полного испарения воды. В результате сушки, остается только осадок $Zn(OH)_2$, стабилизированный ПАВ.



Рисунок 20 – Центрифуга марки Sigma 2-16P

После сушки, когда вся вода испарилась, полученный белый порошок был аккуратно собран. Далее порошок был помещен в керамическую посуду и подвергнут отжигу в муфельной печи при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение одного часа. После завершения отжига порошок оставался в печи до полного остывания до комнатной температуры. При нагревании гидроксид цинка разлагается с выделением воды (формула (11)) и получается чистый порошок ZnO . Также следует отметить, что отжиг улучшает кристалличность и устраняет остатки органических примесей [105].



2.2 Синтез модифицированным микроволновым методом

В данном методе для синтеза порошков ZnO использовались следующие реагенты: Хлорид цинка ($ZnCl_2$) (рисунок 21) и 25 % водный аммиак ($NH_3 \cdot H_2O$). Синтез проводился по модифицированному химическому маршруту с использованием микроволнового нагрева. Было получено 6 порошков, с различным временем нагрева.

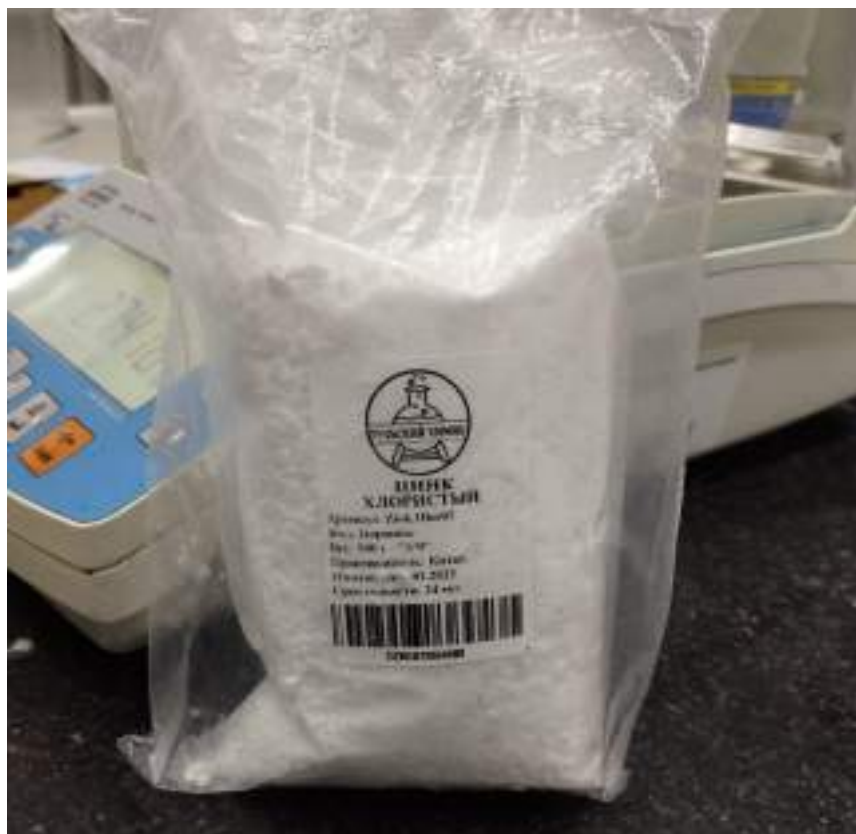


Рисунок 21 – Химически чистый хлористый цинк

Этап начинается с расчета 0,02 моль $ZnCl_2$, рассчитанный по формуле (12)

$$m = \mu \cdot \nu \quad (12)$$

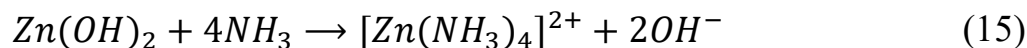
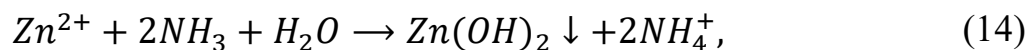
Если подставить значение и посчитать, получится примерно 2,73 г, которые были рассчитаны на аналитических весах Radwag AS 310. Далее растворяем 2,73 г хлористого цинка в 200 мл дистиллированной воды и ставим на мешалку при 700 об/мин без нагрева, для полной однородности. Хлористый цинка диссоциирует в воде на ионы, по формуле (13)



Образование ионов цинка в дальнейшем будет играть роль в образовании наночастиц оксида цинка.

К полученному раствору покапельно добавлялось 30 мл водного раствора аммиака, при этом смесь все еще перемешивалась. Сразу после добавление наблюдается образование белого осадка, обусловленного образованием гидроксида цинка (формула (14)), однако по мере добавления, избыток аммиака заставлял осадок растворяться и образовывать аммиачный комплекс

$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. После завершения реакции комплексообразования, раствор становился прозрачным. По формуле (15)



На рисунке 21 можно увидеть иллюстрацию микроволнового метода.

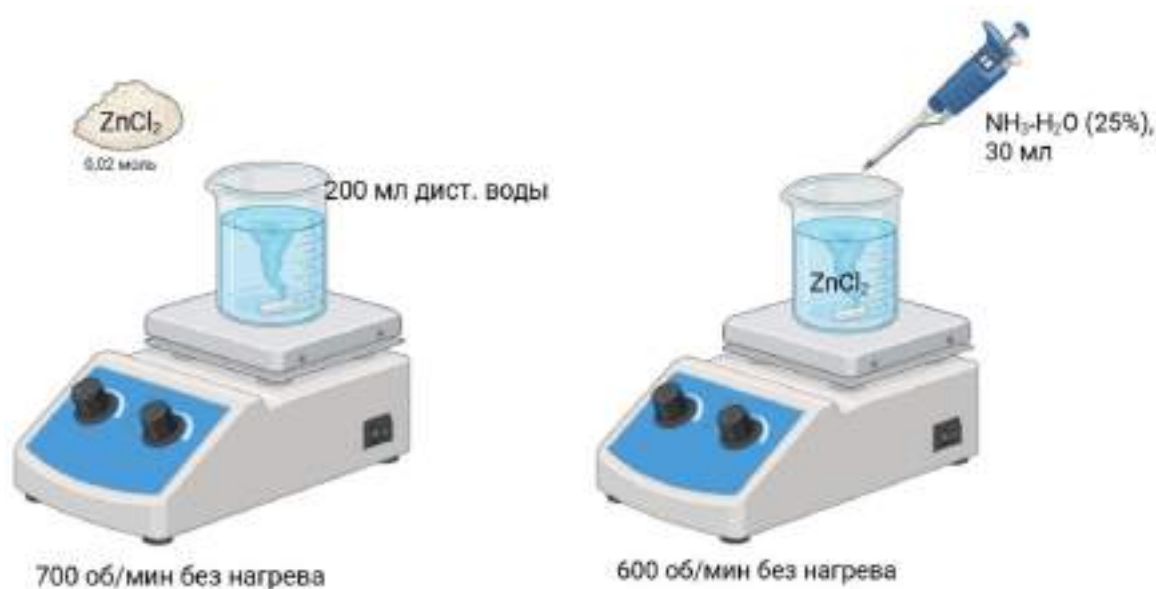


Рисунок 21 – иллюстрация микроволнового метода

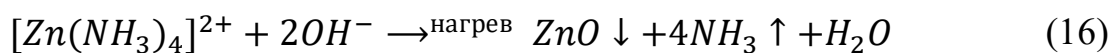
На рисунках 22 (а,б) показаны растворы сразу после добавления аммиака и после образования комплекса.

Следующий этап, микроволновое нагревание, растворы нагревались 2,5 минут, 5 минут, 10 минут, 15 минут, 20 минут и 30 минут при 350 Вт в бытовой микроволновой печи. Также один раствор нагревался при мощности 70 Вт 20 минут. Модель микроволновой печи LG MS 1924х.



Рисунок 22 – Раствор после добавление водного раствора аммиака:
(а) сразу после добавления 30 мл; (б) после 10 минут

При микроволновом нагреве раствора тетраамминцинка $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ происходит термическое разложение комплекса, сопровождающееся выделением аммиака и образованием оксида цинка. Комплекс становится нестабильным и распадается на газовую фазу аммиака, при это ионы цинка взаимодействуя с ионами гидроксидов образуют нерастворимый осадок в виде оксида цинка. По формуле 16 следует



На рисунке 23 показана микроволновая печь с нагревающимся раствором.



Рисунок 23 – Нагревание раствора в микроволновой печи LG MS 1924x
при мощности 350 Вт

После нагрева в микроволновой печи раствор охлаждается естественным образом при комнатной температуре.

После охлаждения раствор очищался от примесей с помощью центрифугирования, описанным в предыдущем подразделе синтеза химическим осаждением. На рисунке 24 показана центрифуга с помощью которой проводилась очистка.



Рисунок 24 – Очистка раствора на центрифуге марки Hermle Z 206

На последнем этапе раствор был помещен в чашку Петри и оставлен в сушилке при температуре 80 °С на несколько часов. Сушилка марки Binder на рисунке 25.



Рисунок 25 – Сушилка Binder в котором находился раствор

На рисунке 26 показаны порошки оксида цинка с жидкой фазой и без нее.



Рисунок 26 – (а) порошок оксида цинка с жидкой фазой до сушки; (б) порошок оксида цинка после нескольких часов в сушилке

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Морфология поверхности порошков

Полученные порошки были исследованы с применением высокотехнологичного аналитического оборудования. Морфологические характеристики образцов были изучены с использованием электронного сканирующего микроскопа (СЭМ) с вольфрамовым катодом с прямой нитью (FEI, Хиллс Боро, Орегон, США) Quanta 200i 3D (рисунок 27), современного электронного микроскопа, обладающего высокой степенью автоматизации исследовательских процессов в области нанотехнологий. Данный прибор обеспечивает получение изображений с разрешением менее 2,5 нм и позволяет проводить как качественный, так и количественный анализ наноразмерных структур.



Рисунок 27 – Сканирующий электронный микроскоп Quanta 200i 3D

На данном оборудовании были получены морфология ZnO с высоким разрешением. На рисунке 28 показаны СЭМ изображение порошков полученных химическим осаждением. На рисунке 28(а) четко видны высокоанизотропные структуры, морфологически соответствующие нанопроволокам или столбчатым кристаллам. Средний диаметр данных структур составляет 20-30 нм при длине до 500 нм. Направленный рост преимущественно вдоль кристаллографической оси [001] является характерной особенностью гексагональной модификации ZnO с высокой плотностью упаковки. На рисунке 28(б) следует отметить полиморфную морфологию, включающую как квазисферические, так и полиэдрические наночастицы с характерными размерами 50-100 нм. На рисунке виднеется

тенденция к образованию агломерации, при этом отдельные кристаллы проявляют выраженную гексагональную симметрию, что согласуется с вюрцитной структурой ZnO. Особый интерес представляют наблюдаемые межчастичные границы и трещиноватые структуры, которые могут быть следствием капиллярных напряжений, возникающих в процессе высушивания образца.

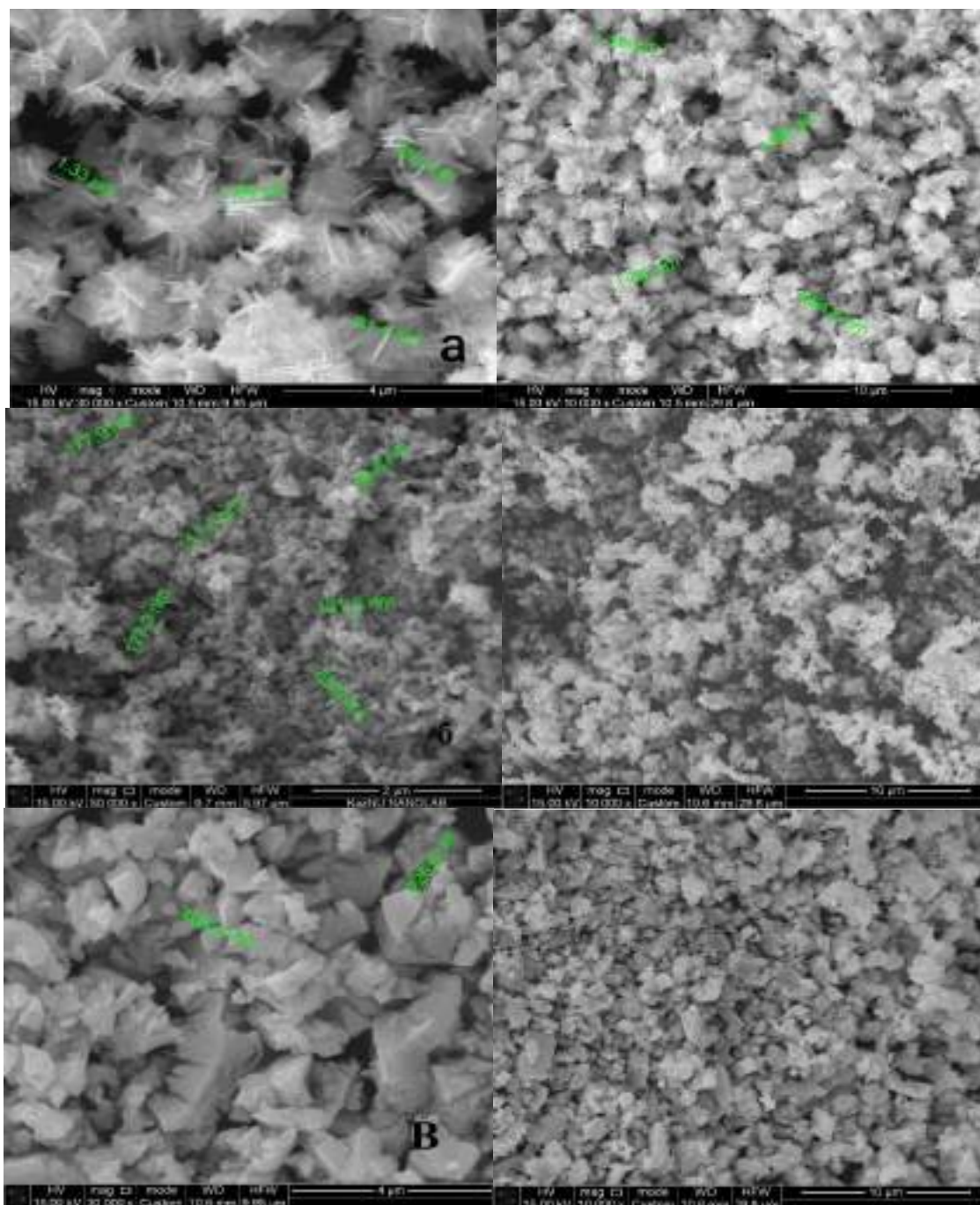


Рисунок 28 – СЭМ изображение образцов (а) образец №1, (б) образец №2, (в) образец №3 полученных химическим осаждением

На рисунке 28(в) можно заметить, что частицы имеют неправильную и угловатую форму с резкими гранями, отсутствуют выраженные кристаллы гексагональной формы. Видны агрегаты размером от 200 нм до 1-2 мкм. Однако эти агрегаты состоят из более мелких наночастиц. Это указывает на вторичную агрегацию мелких кристаллитов в более крупные структуры. Частицы плотно упакованы, наблюдается выраженная агломерация, характерная для сухих порошков ZnO. С большой вероятностью, причиной является сушка порошков в муфельной печи. Поверхности частиц выглядят шероховатыми и многогранными, что говорит о кристаллической природе и хорошем росте отдельных граней. Это также может быть связано с образованием частиц через стадии нуклеации и роста.

Полученные морфологические данные согласуются с литературными сведениями о характерных формах нанокристаллов ZnO, где анизотропия роста определяется различиями в поверхностной энергии кристаллографических плоскостей вюрцитной структуры [106].

На рисунках 29 – 35 показаны СЭМ изображения порошков оксида цинка полученных микроволновым методом при разных параметрах синтеза.

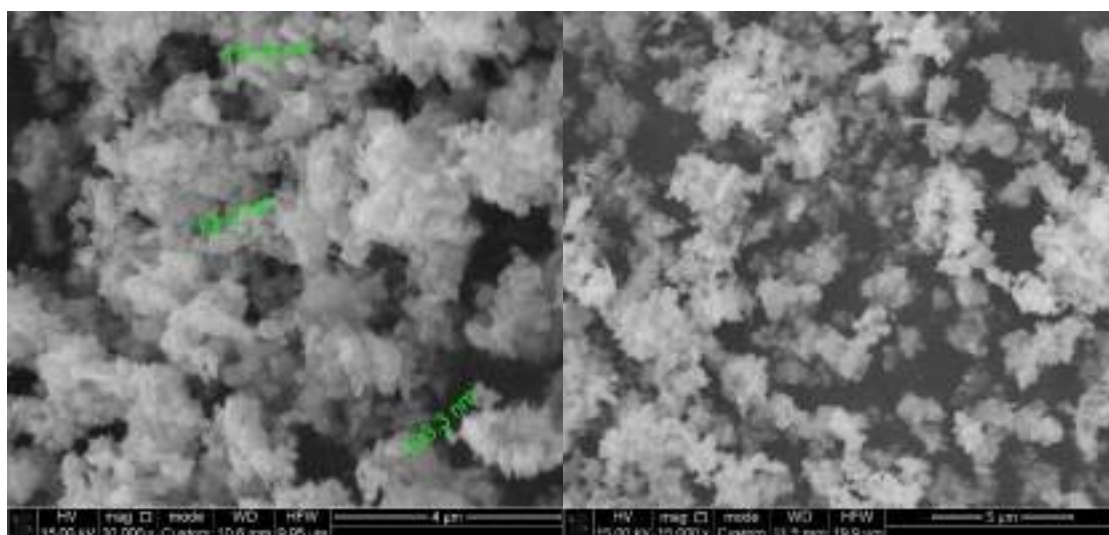


Рисунок 29 – СЭМ изображение порошка полученных микроволновым методом при 350 Вт, 2,5 мин

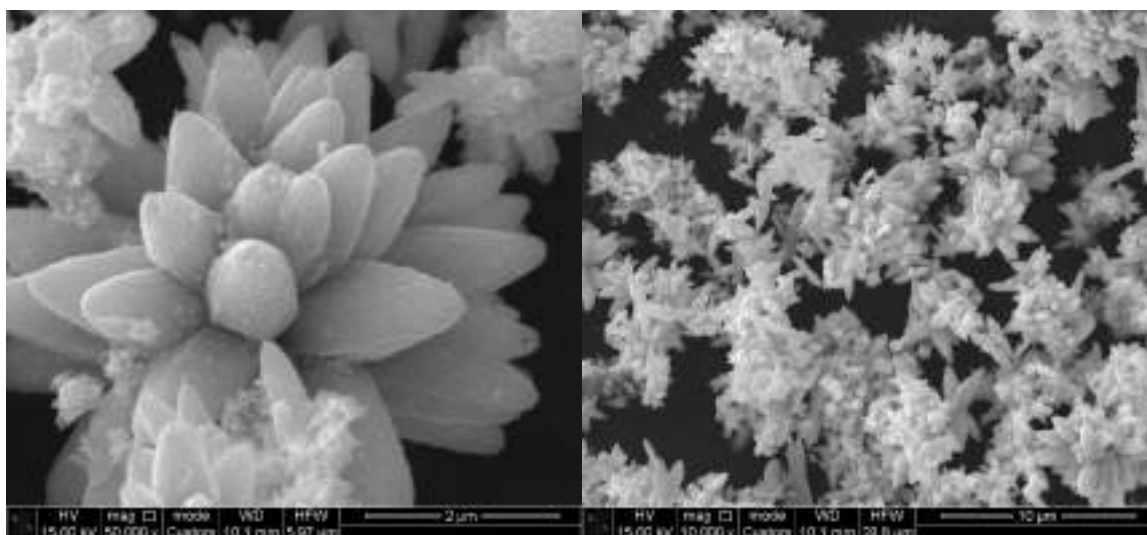


Рисунок 30 – СЭМ изображение порошка полученных микроволновым методом при 350 Вт, 5 мин

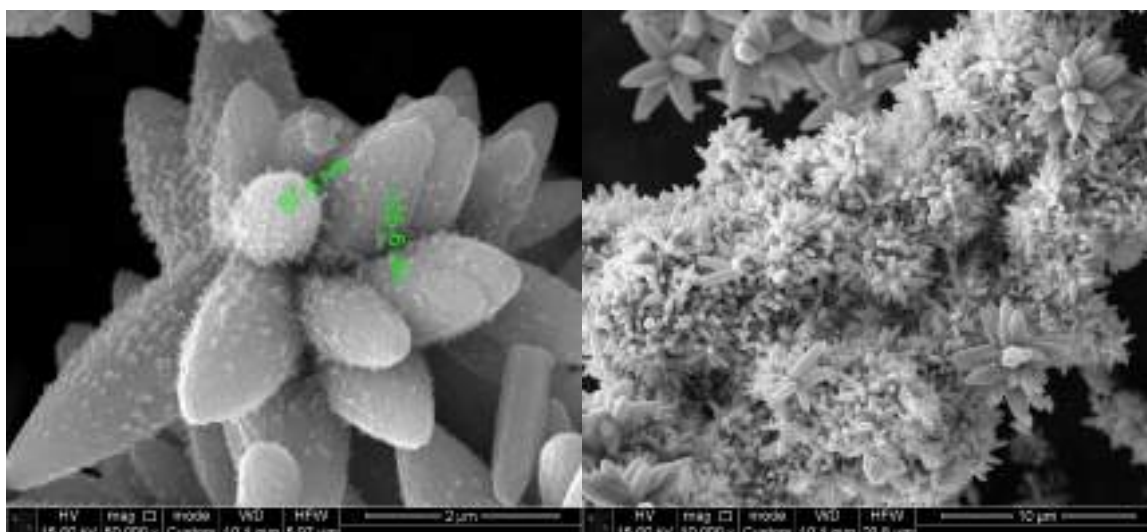


Рисунок 31 – СЭМ изображение порошка полученных микроволновым методом при 350 Вт, 10 мин

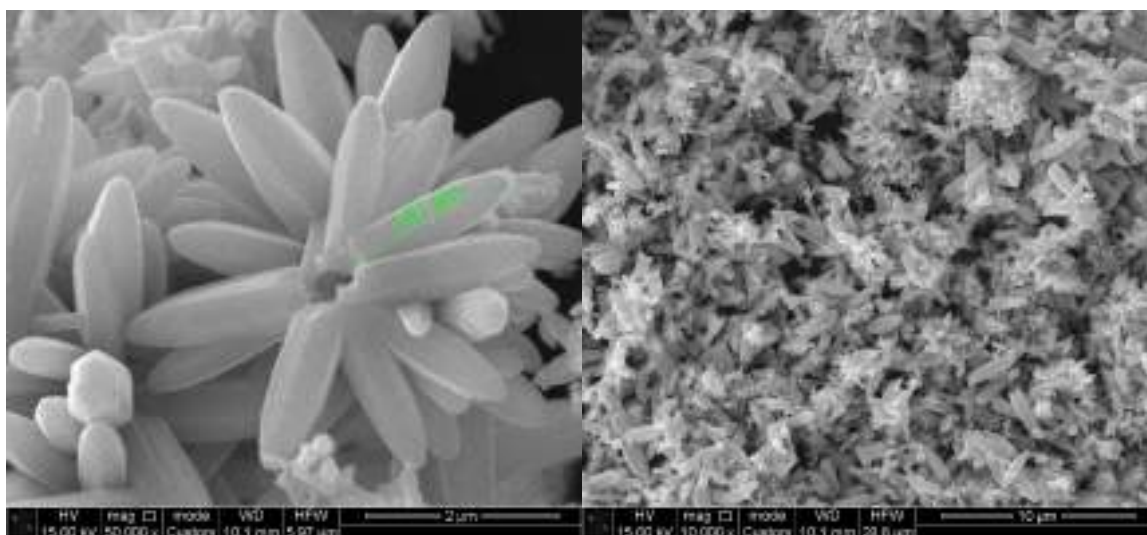


Рисунок 32 – СЭМ изображение порошка полученных микроволновым методом при 350 Вт, 15 мин

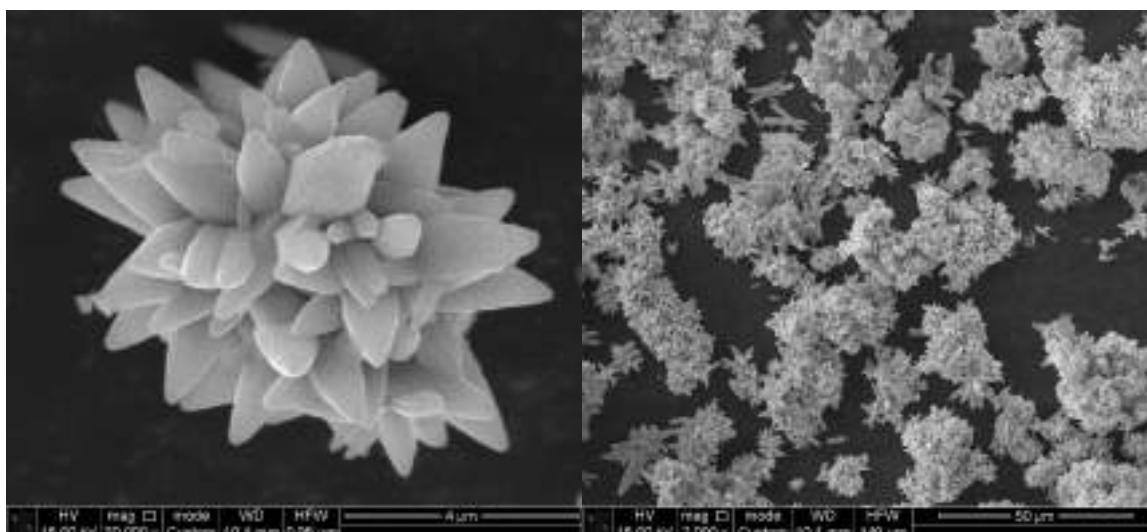


Рисунок 33 – СЭМ изображение порошка полученных микроволновым методом при 350 Вт, 20 мин

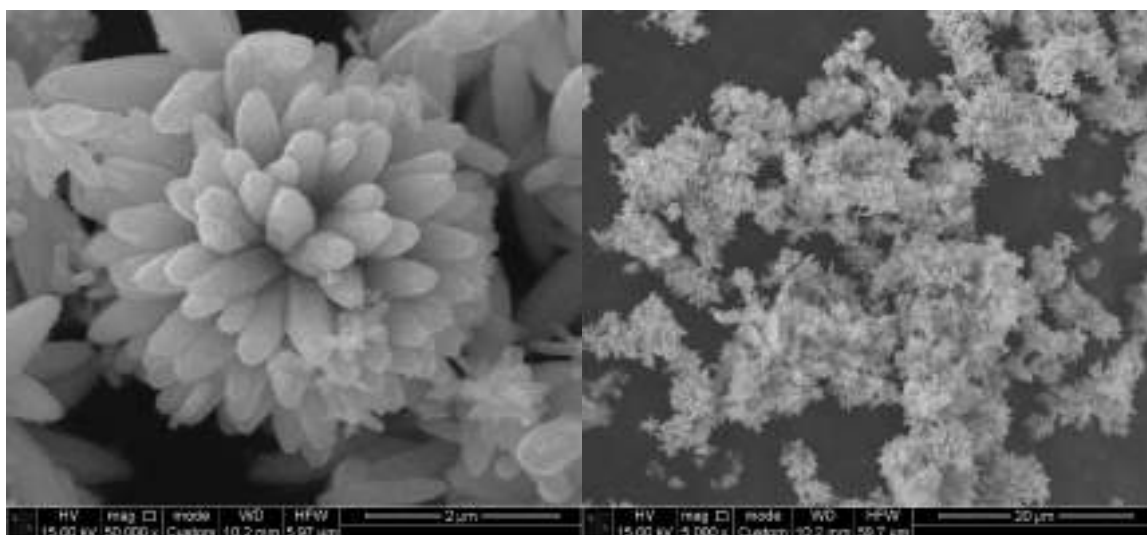


Рисунок 34 – СЭМ изображение порошка полученных микроволновым методом при 70 Вт, 20 мин

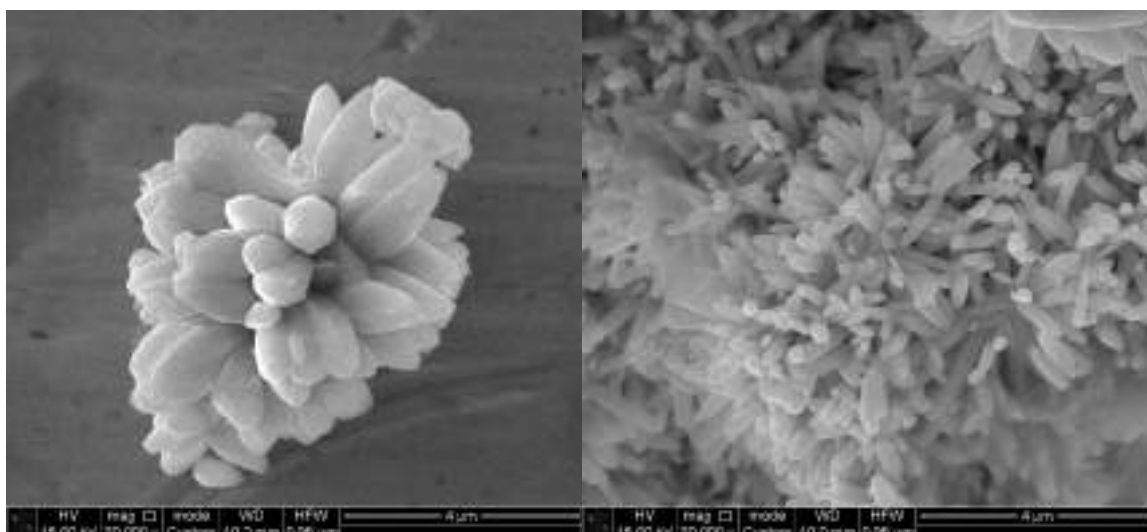


Рисунок 35 – СЭМ изображение порошка полученных микроволновым методом при 350 Вт, 30 мин

Следует отметить, частицы обладают цветкоподобной морфологией, состоящих из множеств вытянутых или пластичатых кристаллитов, с радиальной симметрией. Такая морфология характерна для самоорганизованных наноструктур, часто встречающихся при микроволновом синтезе, благодаря быстрому нагреву и насыщенному росту кристаллов по определённым кристаллографическим направлениям.

На рисунках видно, что размер одного “цветка” составляет примерно от 2 до 5 мкм. Отдельные элементы внутри этих агрегатов – тонкие игольчатые или пластинчатые кристаллы по длине могут варьироваться от 100 до 500 нм, а по ширине десятки нанометров. Также следует отметить, что “цветки” находятся в тесном контакте друг с другом образуя плотные скопления. Такая

агломерация может быть вызвана высокой поверхностной энергии наночастиц, быстрым ростом и осаждением при микроволновом синтезе либо отсутствием стабилизирующих агентов.

3.2 Рентгенофазный анализ

Рентгенофазный анализ выполнялся на настольном рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex600, показанный на рисунке 36. это компактный настольный рентгеновский дифрактометр последнего поколения, предназначенный для качественного и количественного анализа кристаллических материалов. Устройство оснащено медной рентгеновской трубкой с максимально допустимой мощностью до 600 Вт, что обеспечивает высокую интенсивность излучения и, как следствие, высокое отношение сигнал/шум. Благодаря использованию скоростного детектора (D/teX Ultra) и технологии θ - θ -сканирования, MiniFlex 600 позволяет получать дифрактограммы с высоким разрешением и минимальным временем экспозиции.

Аппарат применяется для анализа порошков, тонких плёнок, волокон, а также наноструктурированных материалов. В сочетании с программным обеспечением PDXL или JADE, устройство обеспечивает автоматическую обработку, интерпретацию и сравнение с базами данных PDF-4+.



Рисунок 36 – Рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex600

Рентгенофазовый анализ синтезированных нанопорошков ZnO (рисунок 37) показал наличие характерных пиков с плоскостями отражения (100), (002), (101), соответствующих гексагональной структуре вюрцита [107]. Все три образца содержат только фазы ZnO, что указывает на высокую фазовую чистоту. Увеличение интенсивности пиков от образца №1 к №3 свидетельствует о росте степени кристалличности и вероятном увеличении

размера кристаллитов. Образец №3 демонстрирует наиболее выраженные и узкие пики, что может быть связано с оптимальными условиями синтеза. На рисунке 30 показана рентгенограмма образцов №1, №2 и №3

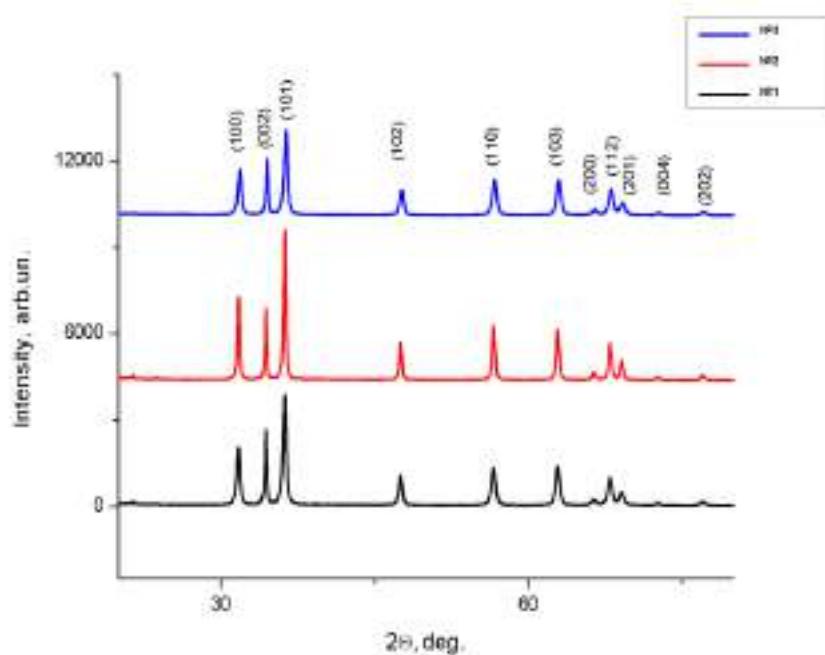


Рисунок 37 – Рентгенограмма синтезированных порошков ZnO № 1, №2 и №3

3.3 Фотокаталитическая активность порошков ZnO

Исследование фотокаталитической активности порошков оксида цинка проводилась на спектрофотометре марки Cary Series UV-NIR, показанный на рисунке 38.

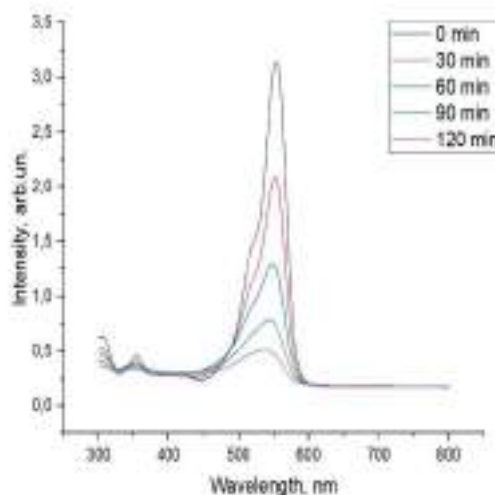
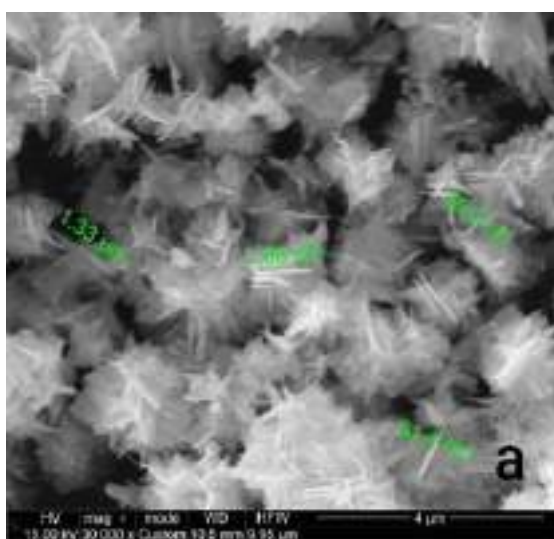


Рисунок 38 – Спектрофотометр Cary

Отличительной особенностью является высокая чувствительность, обеспечиваемая тремя детекторами: фотомножителем (PMT) для ультрафиолетовой и видимой областей, а также детекторами InGaAs и PbS для

ближнего инфракрасного диапазона. Детектор InGaAs автоматически активируется в области спектра, где чувствительность PMT и PbS существенно снижается, что минимизирует уровень рассеянного света и повышает точность измерений. Высокое спектральное разрешение достигается за счёт использования встроенного двойного монохроматора и ультранизкого уровня рассеянного света (менее 0,00005% при 340 нм), что обеспечивает разрешающую способность до 0,1 нм. Широкий диапазон длин волн делает возможным проведение измерений в расширенном спектральном интервале [108].

Для проведения анализа в качестве красителя выступал родамин Б. В 112,5 мл красителя высыпалось 9 мг порошка ZnO. Сначала краситель с порошком перемешивался на магнитной мешалке при 700 об/м, затем 30 минут в ультразвуковой ванне марки ПСБ-12808-05 без наггерва, таким образом получилось добиться более однородное распределение порошка по всему объему красителя. Затем производились серии замеров поглощения излучения красителем на спектрофотометра при длине волны от 300 нм до 800 нм. Экспанирование красителя осуществлялось с помощью кварцевой лампы с интервалом 30 минут. На рисунке 39 наблюдается спектры поглащения при разном времени экспонировании и длины волны.



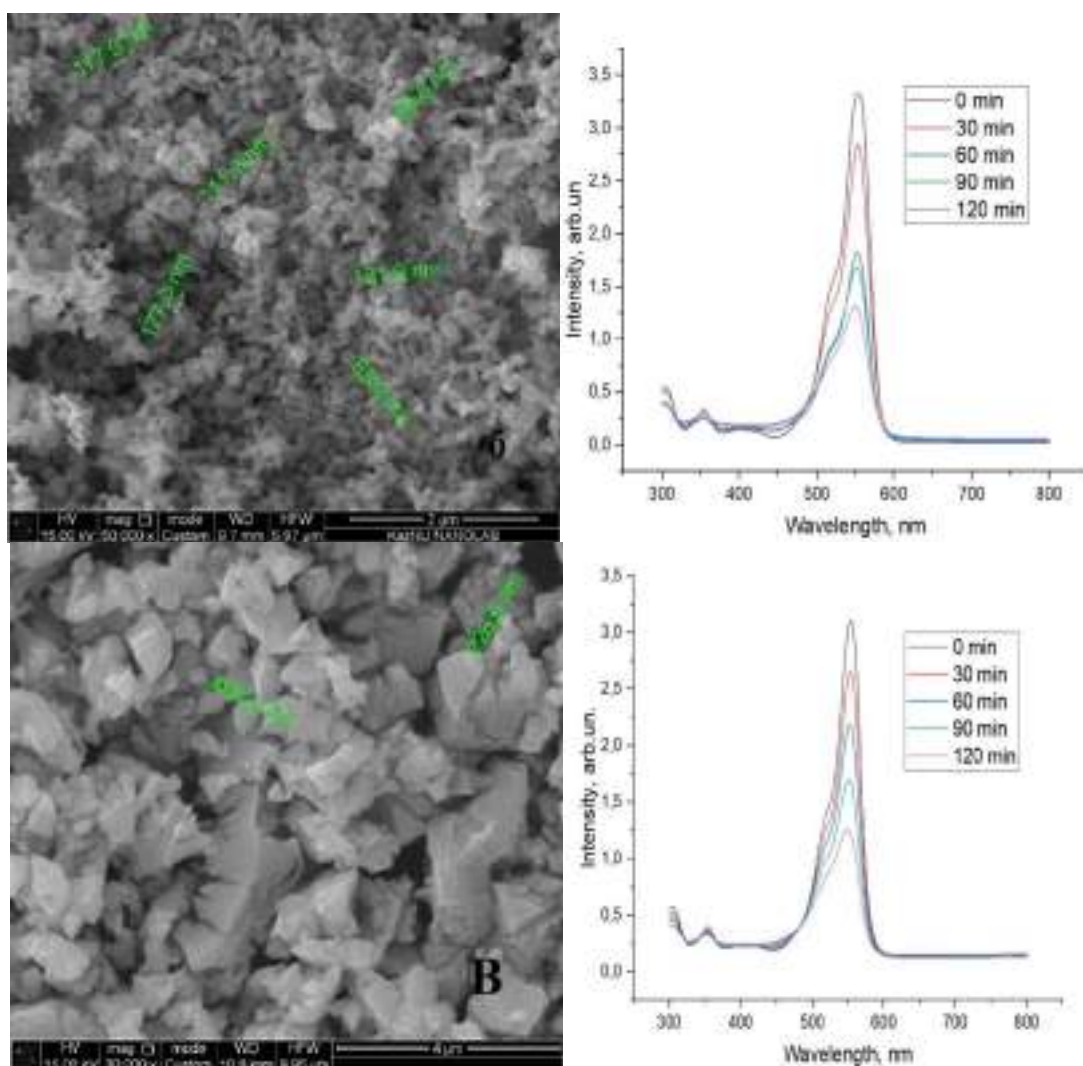


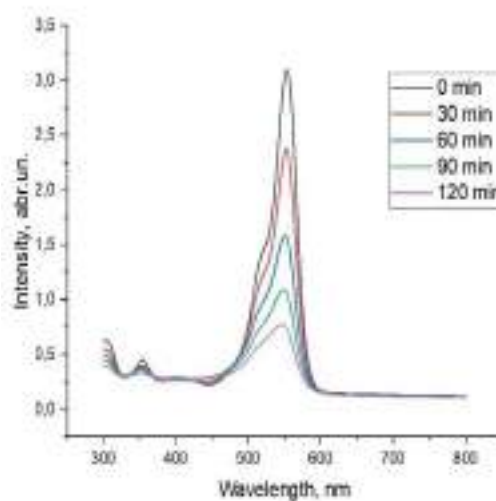
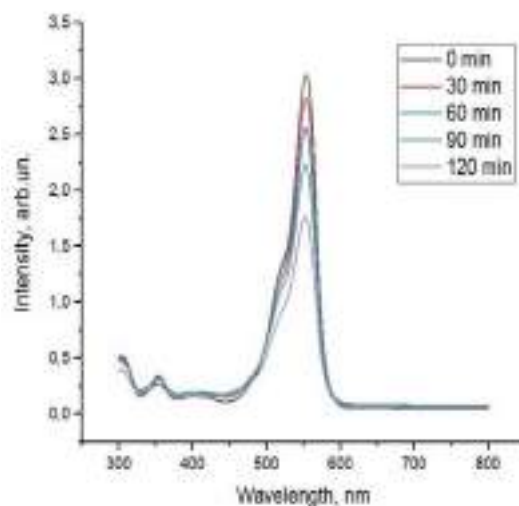
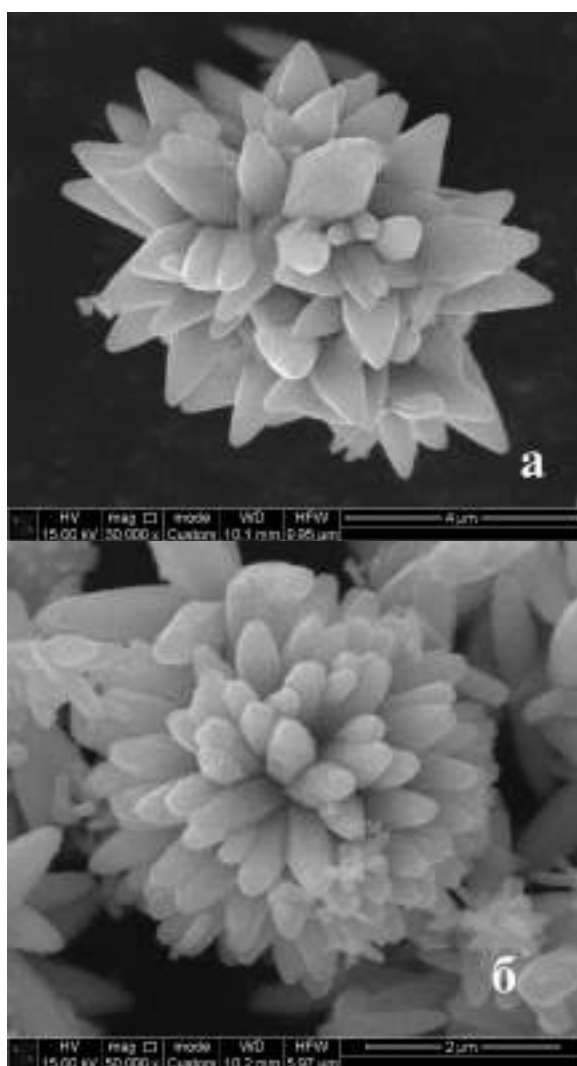
Рисунок 39 – Зависимость спектар поглощения от длины волны, порошков полученных методом химического осаждения (а) образец №1, (б) образец №2, (в) образец №3

Исходя из рисунков можно заметить что максимальная интенсивность поглощения наблюдается при длине волны 545 нм, что соответствует пику поглощения родамина б. Относительная концентрация органического красителя уменьшается со временем экспонирования, что показывает высокую фотокаталитическую активность. Для более точного анализа на рисунке 39 приведена кинетическая кривая. На этой кривой показана зависимость изменения оптической плотности родамина от времени экспонирования. Из рисунка следует, что образец №1 показывает наибольшую фотокаталитическую активность, что вероятно связано с пластинчатой морфологией этого и его равномерным распределением. Чуть менее высокую фотокаталитическую активность выражает у образца №2, которая с большой вероятностью связана с его тенденцией к агломерациям, что сказывается на уменьшении удельной поверхности, а соответственно меньшим количеством мигрирующих, возбужденных электронов к поверхности и большей

вероятности к рекомбинации электроно-дырочных пар. Образец №3 показывает наименьшую фотокаталитическую активность по тем же причинам, но в больших количествах дефектов.

На рисунке 40 показана фотокаталитическая деградация трех образцов, полученных микроволновым синтезом при 20 минут, с мощностями 350 Вт (образец №5) и 70 Вт (образец №6), и при 2,5 минут с мощностью 350 Вт.

Образец №5 показывает крайне низкую фотокаталитическую активность, вероятно связанного стремительным нагревом при мощности 350 Вт, что в последствии привело к образованию агломераций. Тогда как образец №6 гораздо быстрее деградирует органический краситель. Связано это тем, что при нагреве при 70 Вт, раствор нагревается медленнее что позволяет частицам расти равномернее и медленнее, не приводя к агрегациям и приводя к меньшим размерам. Хотя существуют риски, при которых, процесс формирования частиц может не начаться в виду отсутствия достаточной энергии.



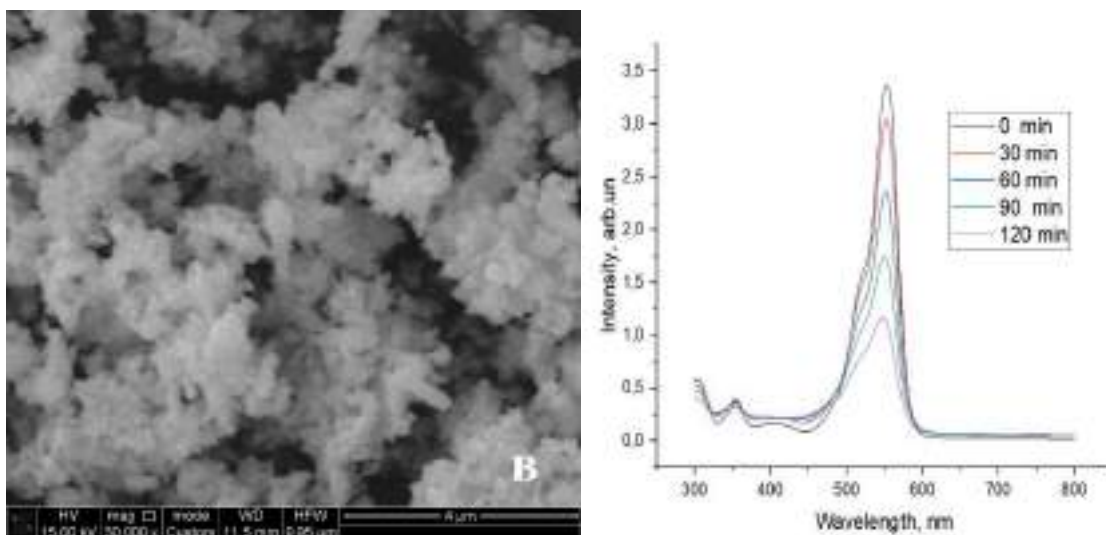


Рисунок 40 – Зависимость спектра поглощения от длины волны (а) образец №5, (б) образец №6, (в) образец №1

Фотокаталитическая активность образца №1 ниже, чем у образца №6, но выше, чем у образца №5. Несмотря на меньшие размеры по сравнению с №6, такая низкая фотокаталитическая активность объясняется тем, что частицы сильно агломерированы что приводит к ухудшению свойств.

Для лучшей наглядности на рисунке 41 приведена кинетическая кривая зависимости интенсивности от времени экспонирования.

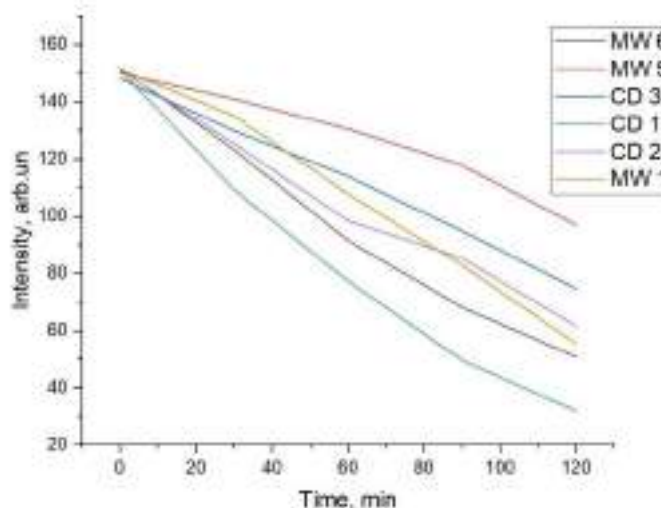


Рисунок 41 – Кинетическая кривая зависимости интенсивности от времени экспонирования.

Как видно из графика наибольшую активность проявляет порошок синтезированный химическим осаждением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Порошки оксида цинка, синтезированные методом химического осаждения, продемонстрировали более высокие характеристики как в отношении морфологических параметров такие как, уменьшенный средний размер частиц, меньшая степень агломерации, так и по уровню фотокаталитической активности по сравнению с образцами, полученными микроволновым методом. Однако стоит отметить, что микроволновой синтез обладает рядом технологических преимуществ: он является более энергоэффективным, экономически выгодным и требует значительно меньше времени.

Несмотря на несколько уступающие характеристики, порошки, полученные микроволновым методом, показали удовлетворительные результаты. Перспективность данного подхода может быть существенно повышена за счёт оптимизации условий синтеза, в частности, путём введения поверхностно-активных веществ с целью подавления агломерации и снижения мощности нагрева для более контролируемого роста кристаллов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. – 1975.
- 2 Сергеев Г. Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2003. 288 с //Sergeev GB Nanochemistry. M.: MGU. – 2003.
- 3 Morkoç H., Özgür Ü. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. – John Wiley & Sons, 2008.
- 4 Wang Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications //Journal of physics: condensed matter. – 2004. – Т. 16. – №. 25. – С. R829.
- 5 Fan Z., Lu J. G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties //Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2005. – Т. 5. – №. 10. – С. 1561-1573.
- 6 Baruah S., Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures //Science and technology of advanced materials. – 2009. – Т. 10. – №. 1. – С. 013001.
- 7 Fonoberov V. A., Balandin A. A. ZnO quantum dots: physical properties and optoelectronic applications //Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2006. – Т. 1. – №. 1. – С. 19-38.
- 8 Cavenaghi J. M. et al. Influence of compaction manufacturing process on the physical and electrical characteristics of high-voltage varistor //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2007. – Т. 18. – С. 957-962.
- 9 Qamar M., Muneer M. A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin //Desalination. – 2009. – Т. 249. – №. 2. – С. 535-540.
- 10 Salvin S. B. Influence of zinc oxide on paint molds //Industrial & Engineering Chemistry. – 1944. – Т. 36. – №. 4. – С. 336-340.
- 11 Chang C. C., Chang J. H. A study on fabrication of zinc oxide thin film acoustic sensors //Journal of Marine Science and Technology. – 1996. – Т. 4. – №. 1. – С. 17.
- 12 Тулупов А. С. ОЦЕНКА РИСКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙСРЕДЫ: ОБЗОР И СИСТЕМАТИЗАЦИЯМЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ ПОДХОДОВИ МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ //Вестник Московского университета. Серия 6. Экономика. – 2021. – №. 6. – С. 3-27.
- 13 Юхновец О. И., МАКСИМОВ А. И. НАНОСТРУКТУРЫ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА //Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2017. – Т. 17. – №. 3. – С. 863-866.
- 14 Klingshirn C. F. et al. Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications. – 2010.
- 15 Karzel H. et al. X-ray diffractometer for high pressure and low temperatures //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 1991. – Т. 79. – С. 419-426.
- 16 Morkoç H., Özgür Ü. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. – John Wiley & Sons, 2008.
- 17 Özgür Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices //Journal of applied physics. – 2005. – Т. 98. – №. 4.

- 18 Ong ChinBoon O. C. B., Ng LawYong N. L. Y., Abdul Wahab Mohammad A. W. M. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. – 2018.
- 19 Bates C. H., White W. B., Roy R. New high-pressure polymorph of zinc oxide //Science. – 1962. – T. 137. – №. 3534. – C. 993-993.
- 20 Wang Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications //Journal of physics: condensed matter. – 2004. – T. 16. – №. 25. – C. R829.
- 21 Özgür Ü., Hofstetter D., Morkoc H. ZnO devices and applications: a review of current status and future prospects //Proceedings of the IEEE. – 2010. – T. 98. – №. 7. – C. 1255-1268.
- 22 Norton D. P. et al. ZnO: growth, doping & processing //Materials today. – 2004. – T. 7. – №. 6. – C. 34-40.
- 23 Talam S., Karumuri S. R., Gunnam N. Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles //International Scholarly Research Notices. – 2012. – T. 2012. – №. 1. – C. 372505.
- 24 Lanje A. S. et al. Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method //Advanced Powder Technology. – 2013. – T. 24. – №. 1. – C. 331-335.
- 25 Bhattacharjee C. R. et al. Homogeneous chemical precipitation route to ZnO nanosphericals //Assam University Journal of Science and Technology. – 2011. – T. 7. – №. 2. – C. 122-127.
- 26 Kumar S. S. et al. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles //International Nano Letters. – 2013. – T. 3. – C. 1-6.
- 27 Wang Y., Li J., Hong R. Large scale synthesis of ZnO nanoparticles via homogeneous precipitation //Journal of Central South University. – 2012. – T. 19. – №. 4. – C. 863-868.
- 28 MOGHRI M. M. A., Borghei S. M., Taleshi F. Synthesis and characterization of nano-sized hexagonal and spherical nanoparticles of zinc oxide. – 2012.
- 29 Jayakumar O. D. et al. Magnetism in Mn-doped ZnO nanoparticles prepared by a co-precipitation method //Nanotechnology. – 2006. – T. 17. – №. 5. – C. 1278.
- 30 Meulenkamp E. A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles //The journal of physical chemistry B. – 1998. – T. 102. – №. 29. – C. 5566-5572.
- 31 Milenova K. et al. The effect of introducing copper dopant on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles //Journal of chemical technology and metallurgy. – 2013. – T. 48. – №. 3. – C. 259-264.
- 32 Yuan F., Ryu H. Microstructure of varistors prepared with zinc oxide nanoparticles coated with Bi₂O₃ //Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – T. 87. – №. 4. – C. 736-738.
- 33 Hsieh C. H. Spherical zinc oxide nano particles from zinc acetate in the precipitation method //Journal of the Chinese Chemical Society. – 2007. – T. 54. – №. 1. – C. 31-34.

34 Bagheri S., Chandrappa K. G., Hamid S. B. A. Facile synthesis of nano-sized ZnO by direct precipitation method //Der Pharma Chemica. – 2013. – T. 5. – №. 3. – C. 265-270.

35 Aimable A. et al. Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution //Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – T. 30. – №. 2. – C. 591-598.

36 Udaykumar S., Renuga V., Kavitha K. synthesis and characterization of Ni-doped ZnO by chemical precipitation method //International Journal of Recent Scientific Research. – 2012. – T. 3. – №. 2. – C. 118-122.

37 Aimable A. et al. Comparison of two innovative precipitation systems for ZnO and Al-doped ZnO nanoparticle synthesis //Processing and Application of Ceramics. – 2010. – T. 4. – №. 3. – C. 107-114.

38 Hu Z., Oskam G., Searson P. C. Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles //Journal of colloid and interface science. – 2003. – T. 263. – №. 2. – C. 454-460.

39 Pompermayer N. B., Porto M. B., Souza E. F. Environmental analysis of the zinc oxide nanophotocatalyst synthesis //Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology. – World Academy of Science, Engineering and Technology (WASET), 2013. – №. 78. – C. 1857.

40 Yazid H. et al. Synthesis and characterization of gold nanoparticles supported on zinc oxide via the deposition-precipitation method //Turkish Journal of Chemistry. – 2010. – T. 34. – №. 4. – C. 639-650.

41 Yazid H. et al. Synthesis and characterization of gold nanoparticles supported on zinc oxide via the deposition-precipitation method //Turkish Journal of Chemistry. – 2010. – T. 34. – №. 4. – C. 639-650.

42 Viswanatha R. et al. Preparation and characterization of ZnO and Mg-ZnO nanoparticle //Archives of applied science research. – 2012. – T. 4. – №. 1. – C. 480-486.

43 Jayakumar O.D., Salunke H.G, Kadam R.M., Mohapatra M., Yaswant G., Kulshreshtha S.K., Magnetism in Mn-doped ZnO nanoparticles prepared by a coprecipitation method, Nanotechnology, 17 (2006) 1278–1285

44 Udaykumar S., Renuga V., Kavitha K. synthesis and characterization of Ni-doped ZnO by chemical precipitation method //International Journal of Recent Scientific Research. – 2012. – T. 3. – №. 2. – C. 118-122.

45 Yuan F., Ryu H. Microstructure of varistors prepared with zinc oxide nanoparticles coated with Bi₂O₃ //Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – T. 87. – №. 4. – C. 736-738.

46 Sarkar D. et al. Formation of zinc oxide nanoparticles of different shapes in water-in-oil microemulsion //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – T. 381. – №. 1-3. – C. 123-129.

47 Yıldırım Ö. A., Durucan C. Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method //Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – T. 506. – №. 2. – C. 944-949.

48 Inoguchi M. et al. Monodispersed and Well-Crystallized Zinc Oxide Nanoparticles Fabricated by Microemulsion Method //Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – T. 91. – №. 12. – C. 3850-3855.

49 Mazhdi M., HOSSEIN K. P., CHITSAZAN M. M. Effect of Mn low concentration on the optical properties of ZnO nanocrystals. – 2011.

50 Khatoon S., Ganguly A., Ahmad T. Fabrication of nano-sized solid solution of $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$) in reverse microemulsions: Structural characterization and properties //Bulletin of Materials Science. – 2012. – T. 35. – №. 3. – C. 377-382.

51 Liu Y. et al. Preparation and characterization of mesoporous ZnO by polystyrene microemulsion //Desalination and Water Treatment. – 2011. – T. 26. – №. 1-3. – C. 297-300.

52 Mishra S. K. et al. Photoluminescence and photoconductive characteristics of hydrothermally synthesized ZnO nanoparticles //Opto-Electronics Review. – 2010. – T. 18. – №. 4. – C. 467-473.

53 Hu Y., Chen H. J. Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles from a hydrothermal process //Journal of Nanoparticle Research. – 2008. – T. 10. – №. 3. – C. 401-407.

54 Chitanu E., Ionita G. Hydrothermal growth of ZnO nanowires //the Scientific Bulletin of VALAHIA University-MATERIALS and MECHANICS. – 2012. – T. 7. – C. 9-13.

55 Aneesh P. M., Jayaraj M. K. Red luminescence from hydrothermally synthesized Eu-doped ZnO nanoparticles under visible excitation //Bulletin of Materials Science. – 2010. – T. 33. – C. 227-231.

56 Shahmoradi B. et al. Modification of neodymium-doped ZnO hybrid nanoparticles under mild hydrothermal conditions //Nanoscale. – 2010. – T. 2. – №. 7. – C. 1160-1164.

57 Thilagavathi T., Geetha D. Low-temperature hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanoparticles //Indian Journal of Physics. – 2013. – T. 87. – C. 747-750.

58 Baruwati B., Kumar D. K., Manorama S. V. Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – T. 119. – №. 2. – C. 676-682.

59 Geetha D., Thilagavathi T. Hydrothermal synthesis of nano ZnO structures from CTAB //Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2010. – T. 5. – №. 1. – C. 297-301.

60 Baruah S., Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures //Science and technology of advanced materials. – 2009. – T. 10. – №. 1. – C. 013001.

61 Janga J.-M., Kimb S.-D., Choia H.-M., Kima J.-Y., Junga W.-G., Morphology change of self-assembled ZnO 3D nanostructures with different pH in the simple hydrothermal process, Materials Chemistry and Physics, 113 (2009) 389–394.

62 Bae S. Y. et al. Comparative structure and optical properties of Ga-, In-, and Sn-doped ZnO nanowires synthesized via thermal evaporation //The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – T. 109. – №. 7. – C. 2526-2531.

63 Cimitan S. et al. Solvothermal synthesis and properties control of doped ZnO nanoparticles //Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – T. 329. – №. 1. – C. 73-80.

64 Majumder S. B. et al. Investigations on solution derived aluminium doped zinc oxide thin films //Materials Science and Engineering: B. – 2003. – T. 103. – №. 1. – C. 16-25.

65 Xu C. et al. Growth of Ga-doped ZnO nanowires by two-step vapor phase method //Applied Physics Letters. – 2005. – T. 86. – №. 13.

66 Zuo J. et al. Sb-induced size effects in ZnO nanocrystallites //Journal of Raman Spectroscopy. – 2001. – T. 32. – №. 11. – C. 979-981.

67 Zuo J. et al. Sb-induced size effects in ZnO nanocrystallites //Journal of Raman Spectroscopy. – 2001. – T. 32. – №. 11. – C. 979-981.

68 CJ B., Scherer G. W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing //New York, Academic. – 1990.

69 Rani S. et al. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2008. – T. 92. – №. 12. – C. 1639-1645.

70 Tan A. L. et al. ZnO nanoparticles and poly (acrylic) acid-based polymer gel electrolyte for photo electrochemical cell //Journal of sol-gel science and technology. – 2012. – T. 64. – C. 184-192.

71 Sikora B. et al. The growth kinetics of colloidal ZnO nanoparticles in alcohols //Journal of sol-gel science and technology. – 2012. – T. 61. – C. 197-205.

72 Chandrasekaran P., Viruthagiri G., Srinivasan N. The effect of various capping agents on the surface modifications of sol-gel synthesised ZnO nanoparticles //Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – T. 540. – C. 89-93.

73 bo Zhong J. et al. Improved photocatalytic performance of ZnO prepared by sol-gel method with the assistance of CTAB //Materials Letters. – 2013. – T. 91. – C. 301-303.

74 Alias S. S., Ismail A. B., Mohamad A. A. Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation //Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – T. 499. – №. 2. – C. 231-237.

75 Hayat K. et al. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water //Applied Catalysis A: General. – 2011. – T. 393. – №. 1-2. – C. 122-129.

76 Zak A. K. et al. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method //Ceramics International. – 2011. – T. 37. – №. 1. – C. 393-398.

77 Zhang Y. L. et al. Preparation of ZnO nanoparticles by a surfactant-assisted complex sol-gel method using zinc nitrate //Journal of sol-gel science and technology. – 2009. – T. 51. – C. 198-203.

- 78 Farhadi-Khouzani M. et al. Different morphologies of ZnO nanostructures via polymeric complex sol-gel method: synthesis and characterization //Journal of sol-gel science and technology. – 2012. – Т. 64. – С. 193-199.
- 79 Usmonova K. et al. Zol-gel synthesis of ZnO/Sio2 nanocomposite thin films //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2024. – Т. 3244. – №. 1.
- 80 Jiang X. et al. Preparation of one-dimensional nanostructured ZnO //Particuology. – 2010. – Т. 8. – №. 4. – С. 383-385.
- 81 Blinov A. V. et al. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles stabilized with biopolymers for application in wound-healing mixed gels //Gels. – 2023. – Т. 9. – №. 1. – С. 57.
- 82 Bechelany M. et al. ZnO nanotubes by template-assisted sol-gel route //Journal of Nanoparticle Research. – 2012. – Т. 14. – С. 1-7.
- 83 Ba-Abbad M. M. et al. The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol-gel technique //Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Т. 550. – С. 63-70.
- 84 Фейнман Р. Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики //Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46. – №. 5. – С. 4-6.
- 85 Amirkhanlou S., Ketabchi M., Parvin N. Nanocrystalline/nanoparticle ZnO synthesized by high energy ball milling process //Materials letters. – 2012. – Т. 86. – С. 122-124.
- 86 Sendi R. K., Mahmud S. Quantum size effect on ZnO nanoparticle-based discs synthesized by mechanical milling //Applied surface science. – 2012. – Т. 258. – №. 20. – С. 8026-8031.
- 87 Giri P. K. et al. Correlation between microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by ball milling //Journal of Applied Physics. – 2007. – Т. 102. – №. 9.
- 88 Suwanboon S., Amornpitoksuk P., Bangrak P. Synthesis, characterization and optical properties of Zn_{1-x}Ti_xO nanoparticles prepared via a high-energy ball milling technique //Ceramics International. – 2011. – Т. 37. – №. 1. – С. 333-340.
- 89 Damonte L. C., Donderis V., Hernandez-Fenollosa M. A. Trivalent dopants on ZnO semiconductor obtained by mechanical milling //Journal of alloys and compounds. – 2009. – Т. 483. – №. 1-2. – С. 442-444.
- 90 Suwanboon S., Amornpitoksuk P. Preparation of Mg-doped ZnO nanoparticles by mechanical milling and their optical properties //Procedia Engineering. – 2012. – Т. 32. – С. 821-826.
- 91 Pal B., Giri P.K., Room temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO nanoparticles: milling time dependence and annealing effect, International Journal of Nanoscience, 10 [1] (2011), 1-5
- 92 Sarsari I. A. et al. Optical, structural, and magnetic properties of ZnO: Co nanoparticles prepared by a thermal treatment of ball milled precursors //Journal of superconductivity and novel magnetism. – 2011. – Т. 24. – С. 2293-2298.
- 93 Aznan N. A. K., Johan M. R. Quantum size effect in ZnO nanoparticles via mechanical milling //Journal of Nanomaterials. – 2012. – Т. 2012. – №. 1. – С. 439010.

94 Vojisavljević K. et al. Structural characterization of mechanically milled ZnO: influence of zirconia milling media // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – Т. 20. – №. 47. – С. 475202.

95 Damonte L. C. et al. Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling // *Powder Technology*. – 2004. – Т. 148. – №. 1. – С. 15-19.

96 Ozcan S., Can M. M., Ceylan A. Single step synthesis of nanocrystalline ZnO via wet-milling // *Materials Letters*. – 2010. – Т. 64. – №. 22. – С. 2447-2449.

97 Chen D., Xiao T. One-Step Synthesis of Zn to Single-Phase Nanocrystalline ZnO by Solid-Liquid Reaction Ball Milling Assisted by Ultrasonic Wave // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – Т. 93. – №. 9. – С. 2675-2678.

98 Cai Y., Huang J. Preparation and photocatalysis characteristics of flower-like ZnO by microwave method // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2023. – Т. 2437. – №. 1. – С. 012039.

99 Wojnarowicz J., Chudoba T., Lojkowski W. A review of microwave synthesis of zinc oxide nanomaterials: Reactants, process parameters and morphologies // *Nanomaterials*. – 2020. – Т. 10. – №. 6. – С. 1086.

100 Zhang F. et al. Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology // *Applied Sciences*. – 2019. – Т. 9. – №. 12. – С. 2489.

101 Fouad D. M., Mohamed M. B. Comparative study of the photocatalytic activity of semiconductor nanostructures and their hybrid metal nanocomposites on the photodegradation of malathion // *Journal of nanomaterials*. – 2012. – Т. 2012. – №. 1. – С. 524123.

102 Ong C. B., Ng L. Y., Mohammad A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Т. 81. – С. 536-551.

103 Ivanenko I. et al. Synthesis of titanium (IV) oxide and prospects of its application in adsorption and photocatalytic water treatment processes // *Праці наукового товариства ім. Шевченка. Хімічні науки*. – 2022. – №. 70. – С. 138-150.

104 Uribe-López M. C. et al. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties // *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*. – 2021. – Т. 404. – С. 112866.

105 Hussein S. N. C. M., Fuad F. S. M., Ismail M. Synthesis of zinc oxide nanoparticles for oil upgrading and wax deposition control: effect of calcination temperature // *Indonesian Journal of Chemistry*. – 2020. – Т. 20. – №. 4. – С. 746-754.

106 Юхновец О. И., МАКСИМОВ А. И. НАНОСТРУКТУРЫ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2017. – Т. 17. – №. 3. – С. 863-866.

107 Тулупов А. С. ОЦЕНКА РИСКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ: ОБЗОР И СИСТЕМАТИЗАЦИЯ МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ И

МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ //Вестник Московского университета. Серия 6. Экономика. – 2021. – №. 6. – С. 3-27.

108 Yufei Z. et al. First-principles of wurtzite ZnO (0001) and (0001) surface structures //Journal of Semiconductors. – 2010. – Т. 31. – №. 8. – С. 082001.

109 Kumar S. G., Rao K. S. R. K. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications //Rsc Advances. – 2015. – Т. 5. – №. 5. – С. 3306-3351.

110 Phuruangrat A., Thongtem T., Thongtem S. Microwave-assisted synthesis of ZnO nanostructure flowers //Materials Letters. – 2009. – Т. 63. – №. 13-14. – С. 1224-1226.

111 Vinukonda A. et al. Synthesis of nanoparticles using advanced techniques //Next Nanotechnology. – 2025. – Т. 8. – С. 100169.

112 Kumar S. V. et al. High conversion synthesis of < 10 nm starch-stabilized silver nanoparticles using microwave technology //Scientific reports. – 2018. – Т. 8. – №. 1. – С. 5106.

113 Vinukonda A. et al. Synthesis of nanoparticles using advanced techniques //Next Nanotechnology. – 2025. – Т. 8. – С. 100169.